



**Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit und zur  
Leitfähigkeitsrelaxation komplexer Oxide mittels Impedanzspektroskopie**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Tim Gerald Berner  
aus Wolfenbüttel

1. Referentin oder Referent:	Prof. Dr. Klaus-Dieter Becker
2. Referentin oder Referent:	Prof. Dr. Peter Jomo Walla
eingereicht am:	07.07.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am:	25.10.2011

Druckjahr 2012

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Publikationen

Tim Berner, Klaus-Dieter Becker:

Electrical conductivity relaxation experiments on single crystalline cobalt silicate  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  by using impedance spectroscopy  
diffusion-fundamentals.org, 12, 2010, 45

### Tagungsbeiträge

Tim Berner, Dirk Mienert, Klaus-Dieter Becker:

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  Einkristallen  
Poster auf der 106. Bunsentagung, Graz, Mai 2007

Tim Berner, Dirk Mienert, Klaus-Dieter Becker:

Electrical conductivity measurements on single crystalline  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$   
Poster beim 99. Bunsenkolloquium, Kloster Eberbach, Juni 2007

Tim Berner, Klaus-Dieter Becker:

Electrical conductivity and conductivity relaxation measurements on cobalt silicate  
Vortrag beim 6. Doktoranden-Workshop „Physikalische Festkörperchemie“,  
Braunschweig, Oktober 2007

Tim Berner, Klaus-Dieter Becker:

Electrical conductivity relaxation experiments on single crystalline cobalt silicate  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  by using impedance spectroscopy  
Poster auf der 108. Bunsentagung, Köln, Mai 2009

Tim Berner, Klaus-Dieter Becker:

Electrical conductivity relaxation experiments on single crystalline cobalt silicate  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  by using impedance spectroscopy  
Poster beim Bunsenkolloquium „Spectroscopic Methods in Solid State Diffusion and Reactions“, Hannover, September 2009

Die Alchimie ist dafür zuständig, dass sich die geistige  
Vollkommenheit auf das Stoffliche überträgt.

PAULO COELHO, *Der Alchimist*



## Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Becker für das interessante Thema und die hervorragende Betreuung danken. Die vielen Diskussionen und seine jederzeit offene Tür haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ebenfalls danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Jomo Walla für die bereitwillige Übernahme des Korreferats und der damit verbundenen Mühen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Dieckmann für die Bereitstellung der Cobaltsilicat-Einkristalle und die zwei sechswöchigen Forschungsaufenthalte in seiner Arbeitsgruppe an der Cornell University, die nicht nur fachlich eine sehr schöne Erfahrung für mich waren. In dem Zusammenhang möchte ich auch Qi Tang für die gute Zusammenarbeit bei der Cobaltsilicat-Einkristallsynthese danken. Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Mühlberg für die Bereitstellung der  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Einkristallprobe.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Festkörperchemie, die mich in den letzten Jahren auf meinem akademischen Weg und auch daneben begleitet haben: Alex, Christoph, Dirk Baabe, Dirk Mienert, Hoda, Ingo, Jens, Jianmin, Klebson, Maksym, Marius, Olli, Ralf, Salvatore, Stephan, Stephen, Sven-Ulf und Vladimir. Vielen Dank für eure fachliche und menschliche Unterstützung und das einzigartige Arbeitsklima, in dem ich immer gerne mit euch zusammen gearbeitet habe. Mein großer Dank geht an Angela für die viele Hilfe bei der Probenpräparation und die Unterstützung bei Problemen jeglicher Art. Des Weiteren möchte ich Frau Talk und Frau Schäfer für die vielen organisatorischen, bürokratischen und sonstigen Hilfestellungen danken.

Ebenfalls danken möchte ich allen weiteren Institutsmitgliedern, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Birgit für die vielen REM/EDX-Messungen, Peter, Manfred und Thorsten für die feinmechanischen und sonstigen Arbeiten, Herrn Sladeczek und Herrn Röthing für die Lösung elektronischer bzw. glastechnischer Probleme, Inga für die schöne Zeit im Grundpraktikum und Sabine für die viele Unterstützung im F-Praktikum.

Zum Schluss möchte ich noch meiner Mutter Beate danken, die mich in jeglicher Hinsicht auf meinem bisherigen Weg unterstützt hat. Mein großer Dank geht an meine Lebensgefährtin Nicole, die mich nicht nur immer wieder motiviert hat, sondern auch immer vollstes Verständnis für meine Arbeit gezeigt hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>9</b>
2.1	Leitfähigkeit und Impedanz . . . . .	9
2.1.1	Impedanz als komplexe Größe . . . . .	9
2.1.2	Bestimmung des Gleichstromwiderstands aus impedanzspektroskopischen Messungen . . . . .	12
2.2	Diffusion . . . . .	14
2.2.1	Anisotrope Diffusion . . . . .	21
2.2.2	Verknüpfung von Diffusion und Leitfähigkeit . . . . .	23
2.2.3	Anisotrope Leitfähigkeit . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>28</b>
3.1	Probenpräparation . . . . .	28
3.2	Impedanzspektroskopie . . . . .	30
3.2.1	Probenhalter . . . . .	32
3.2.2	Leitfähigkeitsrelaxation . . . . .	33
3.3	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	34
3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie und Orientierungsbestimmung . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Bismutferrat <math>\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9</math></b>	<b>35</b>
4.1	Struktur des Bismutferrats . . . . .	35
4.2	Defektgleichgewichte im Bismutferrat . . . . .	35
4.3	Herkunft der Bismutferrat-Einkristalle . . . . .	40
4.4	Elektrische Leitfähigkeit von einkristallinem $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . . . . .	42
4.4.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	43
4.4.2	Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	48
4.4.3	Anisotropiebetrachtung der Leitfähigkeit . . . . .	60
4.4.4	Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 700 °C und bei 800 °C . .	60
4.5	Analyse der untersuchten $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Einkristalle . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Cobaltsilicat <math>\text{Co}_2\text{SiO}_4</math></b>	<b>72</b>
5.1	Struktur des Cobaltsilicats . . . . .	72
5.2	Thermodynamischer Existenzbereich von $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . . . . .	73
5.2.1	Ideal stöchiometrisches Cobaltsilicat . . . . .	74
5.2.2	Nicht-ideal stöchiometrisches Cobaltsilicat . . . . .	75
5.2.3	Die Parameter $\eta$ und $\xi$ und der Existenzbereich ternärer Verbindungen	80
5.2.4	Qualitative Betrachtung des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat . . . .	89
5.2.5	Numerische Bestimmung des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat . . .	93
5.2.6	Weitere Einflüsse auf die Stabilität und Stöchiometrie von Cobaltsilicat	112

---

5.3	Theoretische Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit . .	113
5.4	Herkunft der Cobaltsilicat-Einkristalle . . . . .	116
5.5	Elektrische Leitfähigkeit von einkristallinem $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . . . . .	118
5.5.1	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	118
5.5.2	Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit . . . . .	125
5.5.3	Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1300 °C . . . . .	130
5.5.4	Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1100 °C und bei 1200 °C	133
5.5.5	Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1000 °C . . . . .	140
5.6	Analyse der untersuchten $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Einkristalle . . . . .	146
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>152</b>
<b>A</b>	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>154</b>
<b>B</b>	<b>Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat</b>	<b>163</b>
<b>C</b>	<b>Relaxationsexperimente</b>	<b>166</b>

# 1 Einleitung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die elektrischen Eigenschaften von einkristallinen Oxiden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Die hier gezeigten Ergebnisse sollen einen Beitrag zur Aufklärung der mikroskopischen Vorgänge in den untersuchten Materialien liefern, die die messbaren makroskopischen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit oder chemische Reaktivität bewirken. Bei den beiden untersuchten Oxiden handelt es sich um das Cobaltorthosilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  und das Bismutferrat  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Die zum Cobaltsilicat isomorphen Eisen-Magnesium-Orthosilicate (Olivine,  $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ ) sind ein Hauptbestandteil des äußeren Erdmantels, so dass insbesondere ihre elektrischen Eigenschaften eine große Bedeutung für die Entstehung des Erdmagnetfelds haben. Daher ist die weitere Aufklärung der mikroskopischen Vorgänge zum Masse- und Ladungstransport in derartigen Verbindungen von großem Interesse. Die orthorhombische Olivinstruktur des Cobaltsilicats lässt außerdem eine Anisotropie der Transportprozesse erwarten, die ebenfalls untersucht wurde.

Die elektrischen Eigenschaften von Oxiden sind bei einer Vielzahl von Anwendungen von großer Bedeutung, beispielsweise beim Einsatz in Batterien oder Brennstoffzellen. Da das im Lithium-Eisen-Phosphat-Akkumulator als Kathodenmaterial verwendete  $\text{LiFePO}_4$  [Padhi1997] ebenfalls die Olivinstruktur besitzt, können die hier gewonnenen Erkenntnisse auch zum Verständnis der Transportmechanismen in diesem Material beitragen.

Für das halbleitende Bismutferrat  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  existiert eine Reihe von potenziellen Einsatzgebieten, etwa als Gassensor [Poghossian1991] oder als Photokatalysator [Ruan2009]. Da über die elektrischen Eigenschaften dieses Oxids bisher nur sehr wenig bekannt ist [MacKenzie2008], wurde für diese Arbeit zum ersten Mal die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Temperatur und Sauerstoffaktivität untersucht.

Die elektrische Leitfähigkeit der hier untersuchten Oxide wird im Wesentlichen durch Punktdefekte hervorgerufen. Da Temperatur  $T$  und Sauerstoffaktivität  $a(\text{O}_2)$  die Beweglichkeit bzw. die Konzentration dieser Defekte beeinflussen, lassen sich umgekehrt aus der gemessenen  $T$ - und  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit Rückschlüsse auf die atomaren Transportprozesse in den untersuchten Materialien ziehen.

Weitere Erkenntnisse zum Transport von Ladung und Materie lassen sich aus dem Leitfähigkeitsverlauf nach einer sprunghaften  $a(\text{O}_2)$ -Änderung erhalten. Der Transport findet hier senkrecht zur Achse der Leitfähigkeitsmessung statt und die Leitfähigkeitsrelaxation kann entweder durch die Oberflächendurchtrittsreaktion oder durch die anschließende Diffusion im Kristall limitiert sein. Aus den Experimenten lassen sich dann Geschwindigkeitskonstanten oder chemische Diffusionskoeffizienten bestimmen.

## 2 Theorie

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Konzepte und Theorien liefern, die die Grundlagen für die verschiedenen durchgeführten Experimente bilden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, deren Verknüpfung mit Diffusionsprozessen und der Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten aus der Leitfähigkeitsrelaxation. Spezifische Beschreibungen der untersuchten Oxide wie Punktdefektmodelle, Struktur und thermodynamische Stabilität finden sich hingegen in den Kapiteln 4 und 5.

### 2.1 Leitfähigkeit und Impedanz

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  als intensive Größe ist der Kehrwert des spezifischen Widerstands  $\rho$ , der sich als Produkt aus Ohm'schen Widerstand  $R$  und dem Verhältnis von Querschnitt  $A$  und Länge  $l$  der Probe ergibt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot \frac{A}{l}} = \frac{l}{R \cdot A} . \quad (1)$$

Neben den geometrischen Abmessungen ist somit der elektrische Gleichstromwiderstand  $R$  der untersuchten Proben die benötigte Messgröße.  $R$  wird aus einer impedanzspektroskopischen Messung ermittelt, bei der der Wechselstromwiderstand, also die Impedanz  $Z$ , bei verschiedenen Frequenzen als komplexe Größe aus Real-  $\text{Re}(Z)$  und Imaginärteil  $\text{Im}(Z)$  gemessen wird. Der Gleichstromwiderstand kann dann entweder aus der Extrapolation des Realteils der Impedanz auf 0 Hertz oder über die Auswertung mit einem Ersatzschaltbild [Barsoukov2005] gewonnen werden. Genauer dazu und ein quantitativer Vergleich der beiden Methoden findet sich im Kapitel 2.1.2.

#### 2.1.1 Impedanz als komplexe Größe

Der Gleichstromwiderstand  $R$  ergibt sich nach dem Ohm'schen Gesetz aus Spannung  $U$  und Strom  $I$

$$R = \frac{U}{I} . \quad (2)$$

Analog lässt sich die frequenzabhängige Impedanz  $Z$  als Quotient der jeweiligen Momentanwerte  $U(t)$  und  $I(t)$  berechnen, die jeweils einen sinusförmigen Verlauf haben und daher durch einen Maximalwert (Amplitude)  $\hat{U}$  bzw.  $\hat{I}$  und die Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi\nu$  festgelegt sind. Allgemein existiert zwischen Strom und Spannung bei Wechselstrom immer eine Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$ , die nur beim Ohm'schen Widerstand null wird. Daher gilt für die Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U} \cdot \sin(\omega t)}{\hat{I} \cdot \sin(\omega t + \Delta\varphi)} . \quad (3)$$

Allgemeiner kann man auch Spannung und Strom jeweils eine Phasenverschiebung  $\Delta\varphi_U$  bzw.  $\Delta\varphi_I$  zuordnen. Wegen

$$\sin x = \cos\left(x - \frac{\pi}{2}\right) \quad (4)$$

kann Gleichung (3) auch durch Kosinusfunktionen ausgedrückt werden. Zur vollständigen Beschreibung von Wechselstrom und -spannung wird also neben der Kreisfrequenz  $\omega$  und den Amplituden  $\hat{I}$  und  $\hat{U}$  noch die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  benötigt. Bei der Messung der Impedanz wird bei konstantem  $\omega$  daher entweder  $\hat{I}$  oder  $\hat{U}$  vorgegeben, so dass die dazugehörige andere Amplitude und die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  gemessen werden. Diese Wertepaare entsprechen dann Polarkoordinaten. Da sich komplexe Zahlen sowohl in Polarform als auch in der Gauß'schen Zahlenebene darstellen lassen, ist es umgekehrt möglich, die Impedanz als komplexe Größe mit Real- und Imaginärteil zu beschreiben [Kennelly1984]:

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i\operatorname{Im}(Z). \quad (5)$$

Die Gesamtimpedanz  $Z$  eines Systems wird dann als Scheinwiderstand bezeichnet, der sich als Summe aus Wirkwiderstand (Realteil von  $Z$ ) und einem Blindwiderstand (Imaginärteil von  $Z$ ) ergibt.

Abweichungen vom idealen Ohm'schen Verhalten können durch ein Ersatzschaltbild mit zusätzlichen Elementen beschrieben werden. In der Regel sind dies Induktivitäten (Spulen)  $L$  und Kapazitäten (Kondensatoren)  $C$ , deren Impedanzen

$$Z_L = i\omega L \quad \text{und} \quad Z_C = \frac{1}{i\omega C} = -\frac{i}{\omega C} \quad (6)$$

betragen. Die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  zwischen Strom und Spannung beträgt für reine Induktivitäten oder Kapazitäten jeweils  $\pi/2$ , wobei der Strom beim Kondensator der Spannung vorausseilt und bei der Spule hinterhinkt.

Da für diese Arbeit ausschließlich Einkristalle untersucht wurden, sind keinerlei Induktivitäten zu erwarten und es muss lediglich der kapazitive Einfluss der Messelektroden berücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich als idealisiertes Ersatzschaltbild für einkristalline Proben eine Parallelschaltung aus Kondensator  $C$  und Ohm'schen Widerstand  $R$  (siehe Abbildung 1). Die Gesamtimpedanz der Ersatzschaltung ergibt sich aus den einzelnen Impedanzen nach den gleichen Regeln, wie sie für die Reihen- bzw. Parallelschaltung von Widerständen gelten. Die Darstellung der Gesamtimpedanz erfolgt dann häufig in einer sogenannten Ortskurve (auch Nyquist-Diagramm genannt bzw. im Englischen auch complex plane plot), in der der negative Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen wird. Die Ortskurve für das hier diskutierte Ersatzschaltbild ist in Abbildung 1 gezeigt. Für die Gesamtimpedanz der Parallelschaltung von  $R$  und  $C$  gilt dabei

$$Z_{\text{ges}} = \frac{1}{\frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} = \frac{R}{1 + i\omega CR} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - i \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}. \quad (7)$$

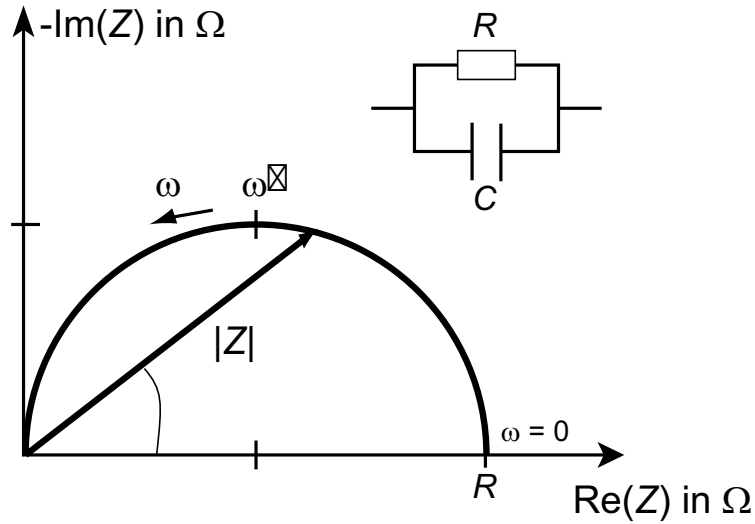


Abbildung 1: Ortskurve für die Parallelschaltung aus Kondensator  $C$  und Ohm'schen Widerstand  $R$  ( $\omega^* = 1/(RC)$ )

Da der Imaginärteil der Impedanz hier negativ ist, wird in der Impedanzspektroskopie in der Regel  $-\text{Im}(Z)$  auf der  $y$ -Achse aufgetragen, wie es auch in Abbildung 1 gezeigt ist. Aus Gleichung (7) ist ersichtlich, dass für  $\omega \rightarrow \infty$  sowohl Real- als auch Imaginärteil von  $Z$  null werden, und dass für  $\omega = 0$  der Imaginärteil verschwindet und die Gesamtimpedanz dem Ohm'schen Widerstand  $R$  entspricht.

Für den Betrag der Impedanz  $Z$  als komplexe Größe gilt

$$|Z| = \sqrt{Z \cdot Z^*} = \sqrt{(\text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z)) \cdot (\text{Re}(Z) - i\text{Im}(Z))} = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2}, \quad (8)$$

so dass  $|Z|$  für jedes  $\omega$  dem Abstand der Ortskurve vom Ursprung entspricht, der in Abbildung 1 als Pfeil eingetragen ist. Für das hier diskutierte Beispiel gilt somit

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R^2}}. \quad (9)$$

Die in Abbildung 1 gezeigte Ortskurve hat ihren Scheitelpunkt am Maximum der Funktion  $-\text{Im}(Z)(\omega)$ , das bei

$$\frac{1}{RC} = \omega^* \quad (10)$$

liegt, woraus

$$\text{Im}(Z)(\omega^*) = -\frac{R}{2} \quad \wedge \quad \text{Re}(Z)(\omega^*) = \frac{R}{2} \quad (11)$$

folgt. Dass die Ortskurve tatsächlich einem Halbkreis entspricht, lässt sich durch Einsetzen in die Gleichung

$$\left(x - \frac{R}{2}\right)^2 + y^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (12)$$

zeigen, die einen Kreis mit dem Radius  $\frac{R}{2}$  und dem Mittelpunkt  $(0 | \frac{R}{2})$  beschreibt. Setzt man für  $x = \text{Re}(Z)$  und für  $y = -\text{Im}(Z)$  ein, so ergibt sich eine wahre Aussage, wodurch die obige



Vermutung bestätigt wird. Da die Ortskurve nur einem Halbkreis entspricht, ergibt sich durch Umstellen von Gleichung (12) die explizite Funktion für  $\text{Im}(Z)$  ( $\text{Re}(Z)$ ), die dann

$$\text{Im}(Z) = -\sqrt{\left(\frac{R}{2}\right)^2 - \left(\text{Re}(Z) - \frac{R}{2}\right)^2} \quad (13)$$

lautet. Differenzieren nach  $\text{Re}(Z)$  zur Bestimmung des Minimums dieser Funktion ergibt dann für den Scheitelpunkt ebenfalls die Ergebnisse aus den Gleichungen (10) und (11).

### 2.1.2 Bestimmung des Gleichstromwiderstands aus impedanzspektroskopischen Messungen

Zur Berechnung der Leitfähigkeit  $\sigma$  wird aus den gemessenen Impedanzspektren der Gleichstromwiderstand  $R$  berechnet. Das für Einkristalle theoretisch zu erwartende Ersatzschaltbild mit der dazugehörigen Ortskurve ist im vorherigen Kapitel in Abbildung 1 gezeigt. Drei exemplarische Ortskurven der für diese Arbeit untersuchten Bismutferrat- und Cobaltsilicat-Einkristalle sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Ortskurve a (Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b) entspricht sehr gut dem theoretisch zu erwartenden Halbkreis für die Parallelschaltung von Ohm'schen Widerstand  $R$  und Kondensator  $C$ . Die beiden anderen Ortskurven b und c (Proben TB50 und TB51) zeigen hingegen keinen vollständigen Halbkreis und die in c gezeigten Impedanzen sind sogar nahezu frequenzunabhängig und streuen um  $\text{Re}(Z) \approx 1150 \, \Omega$ . Diese Beobachtungen sind auf den eingeschränkten Frequenzbereich des verwendeten LCR-Meters zurückzuführen, der zwischen 20 und  $10^6$  Hertz liegt. Wie in Abbildung 1 und in Gleichung (10) angegeben, liegt der Scheitelpunkt des Halbkreises bei  $\omega^* = 1/(RC)$ , so dass mit abnehmendem  $R$  die dazugehörige Kreisfrequenz  $\omega^*$  größer wird, wodurch nur noch ein Teil der Ortskurve innerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegt. Die Kapazität  $C$  ist dabei als konstant anzusehen, da sie lediglich von der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  der Probe abhängt, die sich als Dielektrikum innerhalb des von den Messelektroden gebildeten Kondensators befindet.

Dadurch gleichen die Ortskurven der in dieser Arbeit untersuchten Proben Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>a und Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b bei 800 °C eher dem Diagramm c in Abbildung 2 als dem Diagramm a, weil der Widerstand bei 800 °C deutlich kleiner ist als bei 500 °C. Damit lässt sich auch erklären, warum in Abbildung 2 b der Ansatz eines Halbkreises zu erkennen ist. Da die Leitfähigkeit von Cobaltsilicat mit steigender Sauerstoffaktivität zunimmt, ergibt sich für Luft (21 % Sauerstoff) ein niedrigerer Widerstand als in einer Atmosphäre mit 2 % Sauerstoff, weshalb die an Luft erfasste Ortskurve (Abbildung 2 c) noch unvollständiger ist als die aus Abbildung 2 b (2 % Sauerstoff).

Da bei den Hochtemperaturmessungen praktisch nie vollständige Ortskurven gemessen werden konnten, erfolgt die Auswertung der Impedanzspektren nicht über das im Kapitel 2.1.1 vorgestellte Ersatzschaltbild. Stattdessen wird der Gleichstromwiderstand aus der Extrapolation des Realteils der Impedanz  $\text{Re}(Z)$  auf eine Frequenz von 0 Hz berechnet. Dies erfolgt direkt in der LabView-Software zur Messwertaufnahme über eine lineare Regression mit den  $\text{Re}(Z)$ -



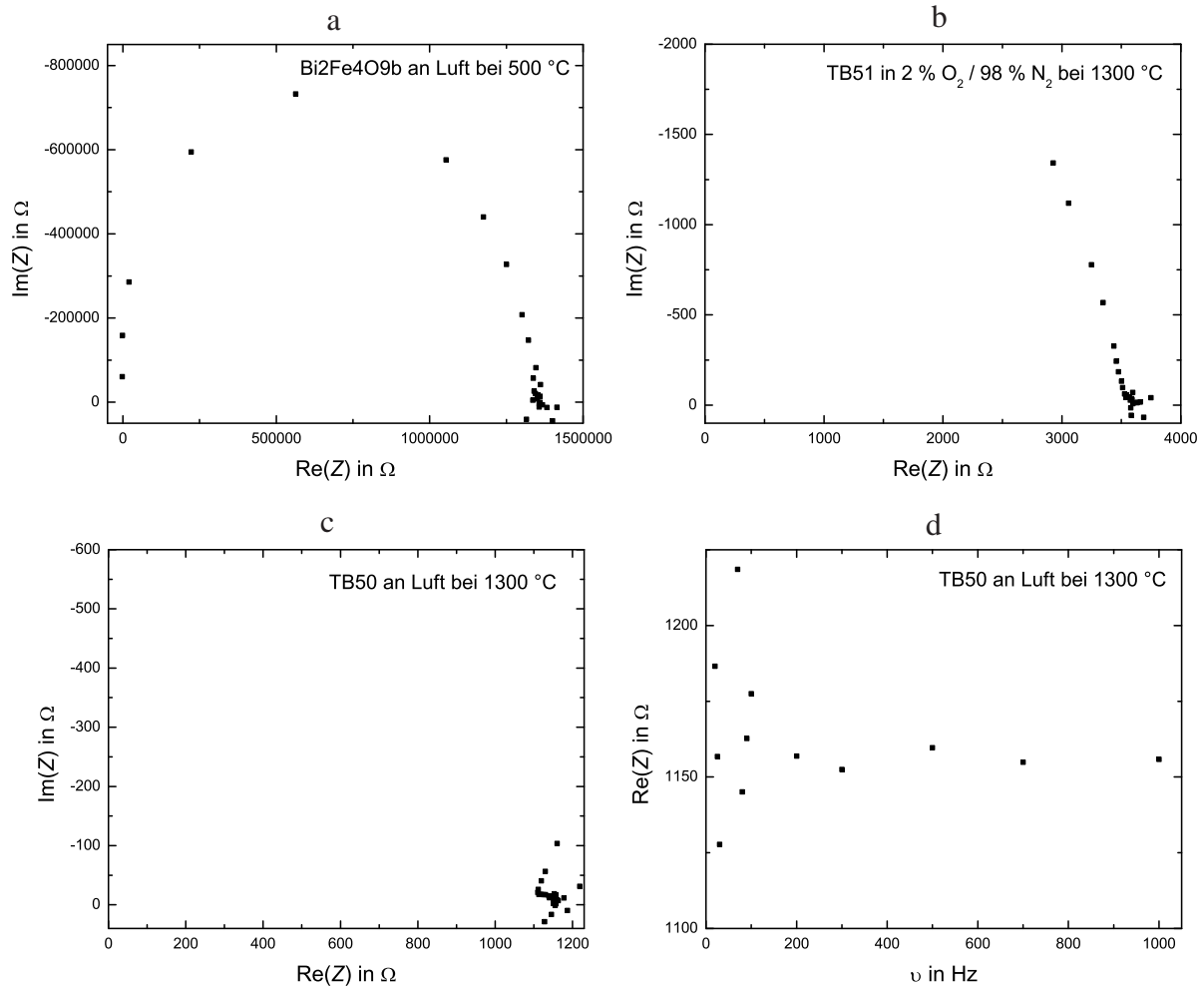


Abbildung 2: Impedanzen verschiedener Proben in der Ortskurvendarstellung  
a: Bismutferratprobe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b (siehe Tabelle 2),  
b, c und d: Cobaltsilicatproben TB50 und TB51 (siehe Tabelle 21),  
(in d ist für die Daten aus c zusätzlich der Realteil der Impedanz  $\text{Re}(Z)$  über der Frequenz  $\nu$  aufgetragen)

Werten von 20 bis 100 Hz. Der Gleichstromwiderstand  $R$  ist dann der Achsenabschnitt der resultierenden Ausgleichsgeraden, der zusammen mit dem dazugehörigen Fehler für jede Impedanzmessung gespeichert wird. An Abbildung 2 c und d ist erkennbar, dass das Ergebnis der Extrapolation von  $\text{Re}(Z)$  auf eine Frequenz von 0 Hz identisch ist mit dem  $x$ -Achsenabschnitt der Ortskurve. Diese Auswertung macht vor allem dann Sinn, wenn im gemessenen Impedanzspektrum nur ein Teil der theoretischen Ortskurve abgebildet wird. Da während der Messungen in der LabView-Oberfläche (Abbildung 8) die Ortskurve (Nyquist-Auftragung) der aktuellen Messreihe betrachtet werden kann, sind etwaige Unregelmäßigkeiten in den Impedanzmessungen erkennbar. Dadurch lässt sich jederzeit kontrollieren, ob die Bestimmung des Gleichstromwiderstandes aus dem aktuell gemessenen Impedanzverlauf zulässig ist oder nicht.

## 2.2 Diffusion

Mit dem Begriff Diffusion bezeichnet man ganz allgemein den durch einen Konzentrationsgradienten verursachten Teilchentransport. Die zur mathematischen Beschreibung benutzten Transportgleichungen sind analog zu denen des Wärmetransports. Genau wie Wärme immer von einem heißeren zu einem kälteren Ort fließt, erfolgt der Stofftransport vom Ort höherer Konzentration zum Ort niedrigerer Konzentration. Wenn auf einer Seite eines betrachteten Volumenelements eine höhere Konzentration des diffundierenden Stoffs als an der anderen Seite vorhanden ist, so wird effektiv dieser Stoff in das Volumenelement hineinfließen. Würden beide angrenzenden Volumina dieselbe Konzentration enthalten, so wäre kein makroskopischer Teilchenfluss zu beobachten. Die fundamentalen Gleichungen zur Beschreibung dieses Sachverhalts sind die beiden Fick'schen Gesetze

$$j = -\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (14)$$

$$\text{und } \frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Dabei ist  $j$  der Teilchenfluss in  $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$  und  $\tilde{D}$  der chemische Diffusionskoeffizient in  $\text{m}^2/\text{s}$ , der als Proportionalitätsfaktor Teilchenfluss und Konzentrationsgradienten verknüpft. Mit diesen beiden Fundamentalgleichungen lässt sich die Diffusion sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeiten und Festkörpern beschreiben.

Diffusion spielt in dieser Arbeit eine entscheidende Rolle bei der Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit nach sprunghafter Änderung des Sauerstoffgehalts der umgebenden Gasatmosphäre und kann daher durch Relaxationsexperimente untersucht werden. Dabei befindet sich die untersuchte Probe zunächst im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre, das heißt die Defektkonzentration in der Probe und damit auch die Leitfähigkeit sind konstant. Durch die gezielte Änderung des Sauerstoffpartialdrucks wird dieser Gleichgewichtszustand gestört und es stellt sich eine neue Defektkonzentration mit geänderter Leitfähigkeit in der Probe ein.

Im Fall des Cobaltsilicats  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  findet zunächst der Aus- bzw. Einbau von Sauerstoff an der Oberfläche gemäß Gleichung (148) und anschließend die Diffusion von Kationenleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  und Defektelektronen (Löchern)  $h^\bullet = \text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}$  in die Probe statt. Wegen der Elektroneutralität müssen dabei beide Defektspezies parallel diffundieren und der den Konzentrationsausgleich beschreibende Diffusionskoeffizient wird als chemischer Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  bezeichnet. Im Gegensatz dazu hängt die elektrische Leitfähigkeit (siehe Gleichung (63) und Kapitel 2.2.2) im Wesentlichen vom Defektdiffusionskoeffizienten  $D_{h^\bullet} = D(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}})$  der Defektelektronen  $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}$  ab. Bei der Leitfähigkeitsrelaxation dauert es oft mehrere Tage, bis sich der neue Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

Ausgehend von den beiden Fick'schen Gesetzen (Gleichungen (14) und (15)) lassen sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Rand- und Anfangsbedingungen analytische Lösungen für zahlreiche Diffusionsprobleme bestimmen, die beispielsweise in [Crank1975] zu finden sind.

Da die mathematische Beschreibung der Diffusion analog zur Beschreibung des Wärmetransports ist, lassen sich auch für Temperaturverteilungen gewonnene Lösungen [Carslaw1986] auf analoge Konzentrationsverteilungen bei der Diffusion übertragen. Ein möglicher Einfluss von Adsorptions- und Desorptionsprozessen an der Kristalloberfläche und des Transports in der Gasphase wird dabei vernachlässigt, da diese bei hohen Temperaturen ausreichend schnell sein sollten.

Mathematische Lösungen zur Beschreibung des Relaxationsprozesses und der Temperaturverteilung in einem Material beim sprunghaften Abkühlen (Abschrecken) wurden erstmals von Williamson und Adams 1919 publiziert [Williamson1919]. Viele weitere Lösungen für verschiedene Geometrien und Randbedingungen finden sich in [Carslaw1986]. Die Ergebnisse geben die zeit- und ortsabhängigen Lösungen für die Temperatur, also im eindimensionalen Fall für  $T(x, t)$  an. Die analoge Lösung für ein bestimmtes Diffusionsproblem liefert die entsprechende Funktion für die Konzentration, also im eindimensionalen Fall  $c(x, t)$  bzw. für drei Dimensionen als  $c(x, y, z, t)$ .

Bei der Diffusion ist neben der orts- und zeitabhängigen Verteilung der in eine Probe hineindiffundierten Spezies auch die Zeitabhängigkeit der insgesamt hinein- bzw. hinausdiffundierten Stoffmenge  $n(t)$  von Interesse, also beispielsweise die Gesamtmenge Wasser, die ein poröses Material mit der Zeit aufnimmt. Diese wird durch Integration der orts- und zeitabhängigen Lösung für die Konzentration über das gesamte Probenvolumen erhalten. Für den Fall, dass keine analytischen Lösungen angegeben werden können, muss gegebenenfalls mit numerischen Näherungen gearbeitet werden [Crank1975]. Für einen Quader, in dessen Mitte sich der Ursprung des Koordinatensystems befindet und dessen Kantenlängen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung  $2a$ ,  $2b$  bzw.  $2c$  betragen (siehe Abbildung 3 rechts), ergibt sich die transportierte Stoffmenge durch Integration der Konzentration über alle drei Raumrichtungen:

$$n(t) = \int_{-c}^{+c} \int_{-b}^{+b} \int_{-a}^{+a} c(x, y, z, t) dx dy dz = \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} \left( \int_{-a}^{+a} c(x, y, z, t) dx \right) dy \right) dz. \quad (16)$$

Wenn die Diffusion allerdings nicht in allen drei Raumrichtungen stattfinden kann, weil beispielsweise wie bei den hier durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen zwei Flächen des Quaders abgedeckt sind, so lässt sich das Integral aus Gleichung (16) vereinfachen. Wenn in  $x$ -Richtung keine Diffusion stattfindet, so ist  $c$  entlang dieser Achse überall gleich und die Konzentration  $c(y, z, t)$  hängt nur noch von den beiden anderen Raumrichtungen ab:

$$\begin{aligned} n(t) &= \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} \left( \int_{-a}^{+a} c(y, z, t) dx \right) dy \right) dz = \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} \left( c(y, z, t) \int_{-a}^{+a} dx \right) dy \right) dz \\ &= \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} (c(y, z, t) \cdot 2a) dy \right) dz = 2a \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} c(y, z, t) dy \right) dz = 2a \int_{-c}^{+c} \int_{-b}^{+b} c(y, z, t) dy dz. \end{aligned} \quad (17)$$

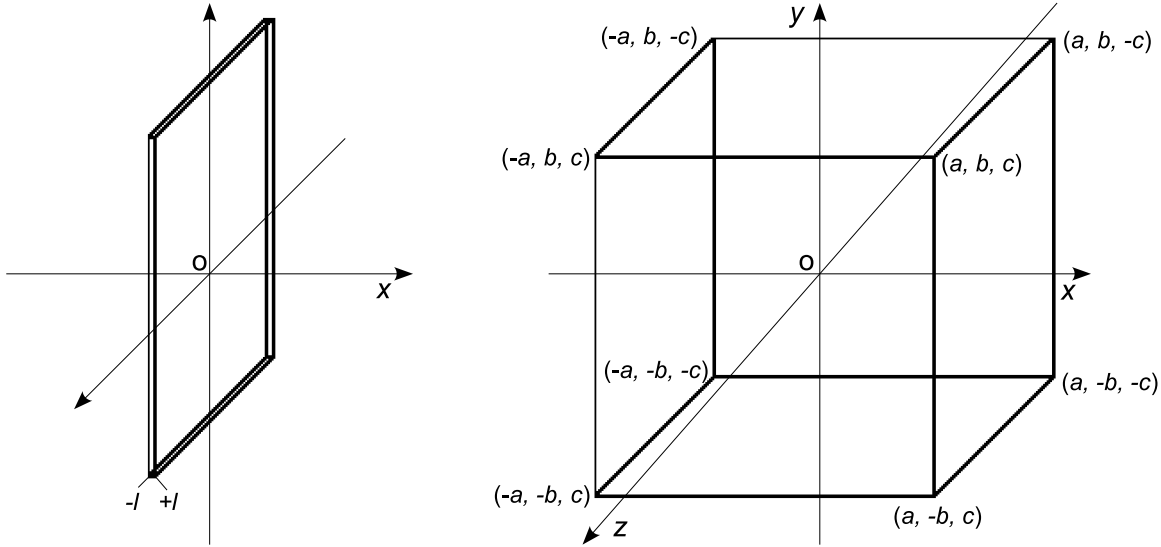


Abbildung 3: links: dünne Scheibe mit der Dicke  $2l$ , in der Diffusion nur in  $x$ -Richtung stattfindet ( $c = c(x, t)$ )  
rechts: Quader mit dem Volumen  $V = 2a \cdot 2b \cdot 2c$ , in dem Diffusion entlang aller drei Raumrichtungen stattfindet ( $c = c(x, y, z, t)$ )

Wenn die Diffusion nur in einer Richtung stattfindet, wie es bei einer sehr dünnen Probe (siehe Abbildung 3 links) der Fall ist, dann spielt die Diffusion von den kleinen Seitenflächen aus keine Rolle mehr und das Integral lässt sich für diesen eindimensionalen Fall der Diffusion weiter vereinfachen zu

$$n(t) = \int_{-c}^{+c} \left( \int_{-b}^{+b} \left( \int_{-a}^{+a} c(z, t) dx \right) dy \right) dz = 2a \cdot 2b \int_{-c}^{+c} c(z, t) dz = A \int_{-c}^{+c} c(z, t) dz. \quad (18)$$

$A$  entspricht dann der Fläche der dünnen rechteckigen Scheibe. Zur Vermeidung des Einflusses der gewählten Einheiten sind die publizierten Lösungen auf die insgesamt transportierte Stoffmenge normiert. Es wird also der Quotient  $n(t)/n_\infty$  angegeben, wobei  $n(t)$  die zum Zeitpunkt  $t$  hinein- bzw. hinausdiffundierte Menge ist und  $n_\infty$  die Menge nach unendlich langer Zeit. In diesem Quotienten müssen dann auch nicht die Stoffmengen stehen, sondern es kann jede dazu proportionale Größe, also beispielsweise die mittlere Konzentration in der gesamten Probe  $\bar{c}$  verwendet werden. Für den Fall der eindimensionalen Diffusion findet man die folgende Lösung der Diffusionsgleichung für die Zeitabhängigkeit der aufgenommenen bzw. abgegebenen Stoffmenge [Crank1975]

$$\frac{n(t)}{n_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \bar{D} \cdot \pi^2 \cdot t}{4l^2}}}{(2n+1)^2}. \quad (19)$$

Bei dieser mathematischen Lösung wird davon ausgegangen, dass zu Beginn, also zur Zeit  $t = 0$ , noch kein Material in die Probe hineindiffundiert ist, so dass die Werte des Quotienten bei null anfangen und auf eins ansteigen. Anders verhält es sich, wenn die durch Diffusion aufgenommene Spezies schon zu Beginn in der Probe vorhanden ist, sich also ein Gleichgewicht zwischen Probe und Umgebung eingestellt hat. Betrachtet man die Stoffmengenänderung, die

beim Diffusionsprozess zum Erreichen des neuen Gleichgewichtprozesses stattfindet, so muss man bei dem in Gleichung (19) links stehenden Quotienten in Nenner und Zähler jeweils die zu Beginn in der Probe vorliegende Menge  $n_0$  abziehen.

Der so erhaltene Quotient lässt sich auch mit allen anderen zur Stoffmenge proportionalen Größen ausdrücken, also wie oben schon gesagt mit der mittleren Konzentration  $\bar{c}$ , wobei dafür das Probenvolumen unverändert bleiben muss. Ist nur eine Spezies von Teilchen für die gemessene elektrische Leitfähigkeit verantwortlich, so ist die Leitfähigkeit proportional zur mittleren Konzentration  $\bar{c}$  dieser Teilchen, und die Leitfähigkeitsrelaxation kann ebenfalls mit der Lösung für die Diffusionsgleichung beschrieben werden:

$$\frac{n(t) - n_0}{n_\infty - n_0} = \frac{\bar{c}(t) - \bar{c}_0}{\bar{c}_\infty - \bar{c}_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}. \quad (20)$$

Der so erhaltene Quotient lässt sich weiter umformen zu

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} + 1 - \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma_0} + 1 = 1 - \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty}. \quad (21)$$

Dieses Ergebnis wird unter Berücksichtigung von Gleichung (20) in Gleichung (19) eingesetzt, so dass sich diese weiter zu Gleichung (22) vereinfacht:

$$1 - \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \bar{D} \cdot \pi^2 \cdot t}{4l^2}}}{(2n+1)^2}$$

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \bar{D} \cdot \pi^2 \cdot t}{4l^2}}}{(2n+1)^2}. \quad (22)$$

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten handelt es sich jedoch um ein zweidimensionales Diffusionsproblem. Wie aus Abbildung 4 und 9 erkennbar ist, findet der Sauerstoffeinbau oder -ausbau über die zur Richtung der Leitfähigkeitsmessung parallelen Begrenzungsflächen der Probe statt. In Richtung der Leitfähigkeitsmessung liegt

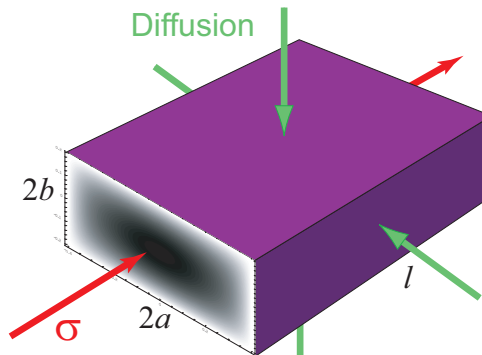


Abbildung 4: Achse der Leitfähigkeitsmessung und die senkrecht dazu stattfindende Diffusion

kein Konzentrationsgradient vor, da an den mit Platinelektroden bedeckten Probenenden kein Sauerstoffeinbau oder -ausbau stattfindet.

Zur Lösung zwei- oder dreidimensionaler Diffusions- bzw. Wärmetransportprobleme eignet sich häufig das Produkt der analogen eindimensionalen Lösungen [Carslaw1986] [Crank1975]. Das Produkt zweier Summenterme vom Typ der Gleichung (22) lässt sich als Doppelsumme schreiben, da die Summationsindizes unabhängig voneinander sind. Nimmt man zunächst an, dass der Diffusionskoeffizient für beide Raumrichtungen identisch ist, so erhält man schließlich Gleichung (24):

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2m+1)^2 \cdot \tilde{D} \cdot \pi^2 \cdot (t+t_0)}{4a^2}}}{(2m+1)^2} \cdot \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \tilde{D} \cdot \pi^2 \cdot (t+t_0)}{4b^2}}}{(2n+1)^2} \quad (23)$$

$$= \left( \frac{8}{\pi^2} \right)^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\tilde{D} \cdot (t+t_0) \cdot \pi^2}{4} \left( \frac{(2m+1)^2}{a^2} + \frac{(2n+1)^2}{b^2} \right)}}{(2m+1)^2 (2n+1)^2}. \quad (24)$$

$2a$  und  $2b$  entsprechen dabei den Kantenlängen des rechteckigen Probenquerschnitts der Probe und  $\tilde{D}$  ist der chemische Diffusionskoeffizient, der in diesem Modell für beide Achsen als gleich angenommen wird. Der Parameter  $t_0$  ermöglicht eine Verschiebung der Anfangszeit des Relaxationsprozesses. Die Anpassung dieser Funktion an die Messwerte erfolgte dabei mit dem Programm Mathematica (Fa. Wolfram Research), wobei für jeden Summationsindex zehn Werte verwendet wurden, so dass die anzupassende Doppelsumme insgesamt aus 100 Summanden besteht. Eine Regressionsrechnung für bis unendlich laufende Summationsindizes liefert in der Praxis kein besseres Ergebnis, benötigt aber ein mehrfaches der Zeit (Stunden statt Minuten).

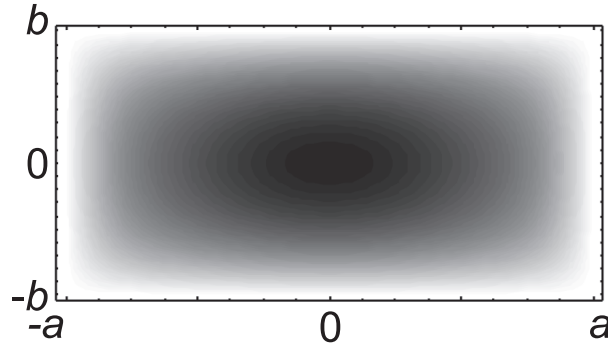


Abbildung 5: Defektkonzentrationsänderung während des Relaxationsprozesses  
(schwarz entspricht  $c_0$ , weiß entspricht  $c_\infty$ )

Schreibt man die Gleichung (23) mit zwei verschiedenen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_a$  und  $\tilde{D}_b$ , so erhält man

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2m+1)^2 \cdot \tilde{D}_a \cdot \pi^2 \cdot (t+t_0)}{4a^2}}}{(2m+1)^2} \cdot \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n+1)^2 \cdot \tilde{D}_b \cdot \pi^2 \cdot (t+t_0)}{4b^2}}}{(2n+1)^2} \quad (25)$$

$$= \left( \frac{8}{\pi^2} \right)^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(t+t_0) \cdot \pi^2}{4} \left( \frac{\tilde{D}_a \cdot (2m+1)^2}{a^2} + \frac{\tilde{D}_b \cdot (2n+1)^2}{b^2} \right)}}{(2m+1)^2 (2n+1)^2}. \quad (26)$$

Neben der Diffusion im Inneren des Kristalls kann auch die Durchtrittsreaktion an der Kristalloberfläche die Geschwindigkeit des Relaxationsprozesses beeinflussen. Im einfachsten Fall ist die Durchtrittsgeschwindigkeit proportional zur Konzentrationsdifferenz zwischen der aktuellen Konzentration an der Kristalloberfläche  $c_O(t)$  und der Konzentration  $c_\infty$ , die bei Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre vorliegen würde. Dies entspricht im chemischen Sinn einer Reaktion erster Ordnung, da bei dieser die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls linear von der Konzentrationsdifferenz abhängt. Die dazugehörige Differenzialgleichung folgt aus der Kontinuitätsbedingung, die besagt, dass der Stoffstrom  $j$  von der Oberfläche ins Kristallinnere genauso groß sein muss wie der durch die Oberflächenreaktion hervorgerufene Stoffstrom:

$$j = -\tilde{D} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_O = k \cdot (c_\infty - c_O(t)). \quad (27)$$

Die eingeführte Geschwindigkeitskonstante  $k$  hat dabei die Dimension m/s. Die Lösung dieser Differenzialgleichung für den eindimensionalen Fall lautet [Crank1975]:

$$\frac{n(t)}{n_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_n^2 \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_n^2 \cdot (\beta_n^2 + L^2 + L)}, \quad (28)$$

wobei  $\beta_n$  die positiven Lösungen der transzendenten Gleichung

$$\beta \cdot \tan \beta = L = \frac{k \cdot l}{\tilde{D}} \quad (29)$$

sind. Der Quotient  $L$  ist also proportional zum Verhältnis aus Geschwindigkeitskonstante  $k$  und Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$ . Mit Gleichung (21) folgt daraus für die Leitfähigkeitsänderung

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_n^2 \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_n^2 \cdot (\beta_n^2 + L^2 + L)}. \quad (30)$$

Bei der Anpassung dieser Funktion an die Messwerte mit dem Programm Mathematica wurden bei vorgegebenem  $L$  sechs Summanden verwendet, bei der kontinuierlichen Variation von  $L$  hingegen nur vier (vergleiche Kapitel 5.5.4).

Für die Gleichung (30) lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Im ersten Fall ist  $k \cdot l \gg \tilde{D}$ , so dass der Gesamtrelaxationsprozess durch die Diffusion limitiert ist. Der Parameter  $L$  geht dann gegen unendlich und es gilt  $\beta \cdot \tan \beta \rightarrow \infty$ . Das ist der Fall, wenn einer der beiden Faktoren unendlich groß wird, ohne dass der andere Faktor gegen null geht. Für den Faktor  $\beta$  ist dies nur möglich, wenn  $\beta$  selbst gegen unendlich geht. Die periodische Funktion  $\tan \beta$  strebt an ihren Polstellen, die bei  $\beta = (n - \frac{1}{2}) \cdot \pi$  liegen, gegen unendlich. Für die Gleichung (30) ist  $n \geq 1$  und formal sollte  $\beta$  von unten gegen  $(n - \frac{1}{2}) \cdot \pi$  gehen, da die Funktion sonst gegen  $-\infty$  statt gegen  $+\infty$  ginge. Da  $L \rightarrow \infty$  gilt, folgt für die Summe im Nenner

$$\beta_n^2 + L^2 + L \approx L^2, \quad (31)$$



woraus sich zusammen mit

$$\beta_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) \cdot \pi = \frac{2n-1}{2} \cdot \pi \quad (32)$$

die Gleichung (30) wie folgt umstellen lässt:

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{4 \cdot l^2}}}{(2n-1)^2 \cdot \frac{\pi^2}{4} \cdot L^2} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8 \cdot e^{-\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{4 \cdot l^2}}}{(2n-1)^2 \cdot \pi^2} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{4 \cdot l^2}}}{(2n-1)^2}. \quad (33)$$

Ersetzen des Summationsindex durch

$$n' = n - 1 \Leftrightarrow n = n' + 1 \quad (34)$$

führt zu

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n'+2-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{4 \cdot l^2}}}{(2n'+2-1)^2} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(2n'+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{4 \cdot l^2}}}{(2n'+1)^2}. \quad (35)$$

Letzteres ist identisch mit Gleichung (22).

Für den anderen Grenzfall  $\tilde{D} \gg k \cdot l$  geht  $L \rightarrow 0$  und die Relaxation ist durch die Oberflächendurchtrittsreaktion limitiert. Wenn  $L$  sehr klein wird, ist auch das Produkt  $\beta \cdot \tan \beta$  sehr klein. Dies ist dann der Fall, wenn  $\beta$  oder  $\tan \beta$  gegen null gehen. Die Lösungen der Gleichung  $\beta \cdot \tan \beta = 0$  für  $n \geq 1$  sind dann  $\beta_n = (n-1) \cdot \pi$ , womit sich die Summe aus Gleichung (30) ausschreiben lässt als

$$\begin{aligned} \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_n^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_n^2 \cdot (\beta_n^2 + L^2 + L)} \\ &= \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_1^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_1^2 \cdot (\beta_1^2 + L^2 + L)} + \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_2^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_2^2 \cdot (\beta_2^2 + L^2 + L)} + \dots + \frac{2 \cdot L^2 \cdot e^{-\frac{\beta_n^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_n^2 \cdot (\beta_n^2 + L^2 + L)}. \end{aligned} \quad (36)$$

Da  $L \rightarrow 0$  gilt, gehen der zweite und alle folgenden Summanden ebenfalls gegen null. Nur der erste Summand ist weiter zu berücksichtigen, weil bei diesem Zähler und Nenner gegen null gehen. Da die  $\beta_n$ -Werte aber nur gegen  $(n-1) \cdot \pi$  gehen, wird  $\beta_1$  nicht exakt null, sondern nur sehr klein. Dann gilt  $\beta_1 \approx \tan \beta_1$  und damit  $L = \beta_1 \cdot \tan \beta_1 \approx \beta_1^2$ , womit für Gleichung (36) folgt:

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{2 \cdot \beta_1^4 \cdot e^{-\frac{\beta_1^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{\beta_1^2 \cdot (\beta_1^2 + \beta_1^4 + \beta_1^2)} = \frac{2 \cdot \beta_1^2 \cdot e^{-\frac{\beta_1^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}}{2 \cdot \beta_1^2 + \beta_1^4} \approx e^{-\frac{\beta_1^2 \cdot \tilde{D} \cdot t}{l^2}}. \quad (37)$$

Für die letzte Umformung wurde  $\beta_1^2 \gg \beta_1^4$  angenommen. Dies stellt bei kleinen  $\beta_1$ -Werten eine gute Näherung dar. Die Kombination von Gleichung (29) und  $L = \beta_1 \cdot \tan \beta_1 \approx \beta_1^2$  liefert

$$\beta_1^2 = \frac{k \cdot l}{\tilde{D}}, \quad (38)$$



womit sich schließlich

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = e^{-\frac{k}{l} \cdot t} = e^{-k' t} \quad (39)$$

ergibt. Letzteres entspricht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Gleichung (39) beschreibt also die Leitfähigkeitsrelaxation für den Fall, dass der Gesamtprozess durch eine Oberflächenreaktion erster Ordnung limitiert ist. Für den Fall einer geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächendurchtrittsreaktion zweiter Ordnung ergibt sich für die Leitfähigkeitsänderung

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{1}{1 + (\sigma_0 - \sigma_\infty) \cdot k_2 \cdot t}, \quad (40)$$

wobei  $k_2$  die Dimension  $\Omega\text{m/s}$  besitzt, da es sich dabei um das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten und dem Proportionalitätsfaktor von Konzentration  $c$  und Leitfähigkeit  $\sigma$  handelt.

### 2.2.1 Anisotrope Diffusion

In einem isotropen Medium wie etwa einem kubischen Kristall lässt sich die Diffusion in jeder beliebigen Richtung mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten beschreiben, bei dem es sich somit um eine skalare Größe handelt. Der allgemeinere Fall der anisotropen Diffusion tritt beispielsweise bei den in dieser Arbeit untersuchten orthorhombischen Kristallsystemen von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  auf. Der Diffusionskoeffizient ist dann genau wie die Leitfähigkeit  $\sigma$  (siehe Kapitel 2.2.3) kein Skalar, sondern ein Tensor zweiten Ranges:

$$[\tilde{D}_{ik}] = \begin{bmatrix} \tilde{D}_{11} & \tilde{D}_{12} & \tilde{D}_{13} \\ \tilde{D}_{21} & \tilde{D}_{22} & \tilde{D}_{23} \\ \tilde{D}_{31} & \tilde{D}_{32} & \tilde{D}_{33} \end{bmatrix}. \quad (41)$$

Das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung (14)) lässt sich damit in der Einstein'schen Tensornotation als

$$j_i = - [\tilde{D}_{ik}] \frac{\partial c}{\partial x_k} \quad (i, k = 1, 2, 3) \quad (42)$$

schreiben. Die Variablen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  entsprechen dabei den Koordinatenachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Ausgeschrieben ergeben sich aus Gleichung (42) die Stoffströme parallel zu den drei Raumrichtungen zu

$$\begin{aligned} j_x &= -\tilde{D}_{11} \frac{\partial c}{\partial x} - \tilde{D}_{12} \frac{\partial c}{\partial y} - \tilde{D}_{13} \frac{\partial c}{\partial z} \\ j_y &= -\tilde{D}_{21} \frac{\partial c}{\partial x} - \tilde{D}_{22} \frac{\partial c}{\partial y} - \tilde{D}_{23} \frac{\partial c}{\partial z} \\ j_z &= -\tilde{D}_{31} \frac{\partial c}{\partial x} - \tilde{D}_{32} \frac{\partial c}{\partial y} - \tilde{D}_{33} \frac{\partial c}{\partial z}. \end{aligned} \quad (43)$$

Des Weiteren lässt sich zeigen, dass der Tensor aus Gleichung (41) symmetrisch ist [Nye1957], so dass er aus nur sechs unabhängigen Komponenten besteht:

$$[\tilde{D}_{ik}] = \begin{bmatrix} \tilde{D}_{11} & \tilde{D}_{12} & \tilde{D}_{13} \\ \tilde{D}_{12} & \tilde{D}_{22} & \tilde{D}_{23} \\ \tilde{D}_{13} & \tilde{D}_{23} & \tilde{D}_{33} \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Für orthorhombische Kristalle besitzt der Diffusionstensor sogar nur drei unabhängige Komponenten und er lässt sich in diagonalisierter Form als

$$[\tilde{D}_{ik}] = \begin{bmatrix} \tilde{D}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{D}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{D}_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{D}_a & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{D}_b & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{D}_c \end{bmatrix}. \quad (45)$$

schreiben [Glicksman2000]. Die Diagonalelemente entsprechen dabei den Diffusionskoeffizienten entlang der drei Hauptkristallachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ , so dass sich Gleichung (43) für orthorhombische Kristalle vereinfacht zu:

$$\begin{aligned} j_x &= -\tilde{D}_a \frac{\partial c}{\partial x} \\ j_y &= -\tilde{D}_b \frac{\partial c}{\partial y} \\ j_z &= -\tilde{D}_c \frac{\partial c}{\partial z}. \end{aligned} \quad (46)$$

Dies gilt allerdings nur, wenn die Diffusion parallel zu den Hauptkristallachsen stattfindet. Dies ist in den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit jedoch nicht immer der Fall gewesen. Der Konzentrationsgradient entlang einer beliebig gewählten Achse  $\varepsilon$ , der dann den Stoffstrom  $j_\varepsilon$  durch eine zu dieser Achse senkrechten Ebene bewirkt, ist  $\frac{\partial c}{\partial \varepsilon}$ . Die Konzentrationsgradienten entlang der drei Hauptkristallachsen in Gleichung (46) ergeben sich dann aus der Projektion des Gradienten  $\frac{\partial c}{\partial \varepsilon}$  auf die jeweilige Hauptachse [Manning1968]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial x} &= \cos \alpha \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \\ \frac{\partial c}{\partial y} &= \cos \beta \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \\ \frac{\partial c}{\partial z} &= \cos \gamma \frac{\partial c}{\partial \varepsilon}. \end{aligned} \quad (47)$$

Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  sind dabei die Winkel zwischen der  $\varepsilon$ -Achse und den Hauptkristallachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$ . Aus Gleichung (46) und (47) folgt damit

$$\begin{aligned} j_x &= -\tilde{D}_a \cos \alpha \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \\ j_y &= -\tilde{D}_b \cos \beta \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \\ j_z &= -\tilde{D}_c \cos \gamma \frac{\partial c}{\partial \varepsilon}. \end{aligned} \quad (48)$$

Der sich letztendlich in  $\varepsilon$ -Richtung ergebende Stoffstrom ist die Summe der Projektionen von  $j_x$ ,  $j_y$  und  $j_z$  auf die  $\varepsilon$ -Achse:

$$\begin{aligned} j_\varepsilon &= j_x \cos \alpha + j_y \cos \beta + j_z \cos \gamma \\ &= -\tilde{D}_a \cos^2 \alpha \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} - \tilde{D}_b \cos^2 \beta \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} - \tilde{D}_c \cos^2 \gamma \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} \\ &= -(\tilde{D}_a \cos^2 \alpha + \tilde{D}_b \cos^2 \beta + \tilde{D}_c \cos^2 \gamma) \frac{\partial c}{\partial \varepsilon} = -\tilde{D}_\varepsilon \frac{\partial c}{\partial \varepsilon}. \end{aligned} \quad (49)$$

Der experimentell aus einem Diffusionsexperiment für eine beliebige  $\varepsilon$ -Richtung bestimmte Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}_\varepsilon$  ist dann nach Gleichung (49) immer eine Linearkombination der Diffusionskoeffizienten entlang der Hauptkristallachsen.

### 2.2.2 Verknüpfung von Diffusion und Leitfähigkeit

Das Ohm'sche Gesetz (Gleichung (2)) wird in der Physik häufig mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in der Form

$$J = \sigma E \quad (50)$$

geschrieben, wobei  $E$  die elektrische Feldstärke in V/m und  $J$  die elektrische Stromdichte in A/m<sup>2</sup> ist. Die Äquivalenz der Gleichungen (2) und (50) lässt sich leicht zeigen, indem man die Stromdichte  $J$  als Quotient aus Stromstärke  $I$  und Querschnittsfläche  $A$  schreibt und  $\sigma$  nach Gleichung (1) ersetzt:

$$\frac{I}{A} = \frac{l}{A \cdot R} \cdot \frac{U}{l}. \quad (51)$$

Für die elektrische Feldstärke setzt man dabei den Quotienten aus anliegender Spannung und Elektrodenabstand ein, der hier der Probenlänge  $l$  entspricht. Vereinfachen und Umstellen liefert dann wieder Gleichung (2).

Die Stromdichte  $J$  lässt sich ebenfalls als Produkt aus der Geschwindigkeit  $v$  eines Ladungsträgers, seiner Ladung  $q$  und seiner Teilchenzahldichte  $N_V$  schreiben, wobei letztere die Dimension 1/m<sup>3</sup> hat:

$$J = v \cdot q \cdot N_V. \quad (52)$$

Tragen mehrere Ladungsträger zum Gesamtstrom bei, so ergibt sich die Gesamtstromdichte  $J_{\text{ges}}$  als Summe der einzelnen Stromdichten  $J_i$  der verschiedenen Ladungsträger  $i$ :

$$J_{\text{ges}} = \sum_i J_i. \quad (53)$$

Gleichsetzen mit Gleichung (50) liefert dann, wenn man von nur einer Sorte Ladungsträger ausgeht,

$$\sigma \cdot E = v \cdot q \cdot N_V. \quad (54)$$

Die Geschwindigkeit  $v$  der Ladungsträger lässt sich über die Beweglichkeit  $b$  ausdrücken, da diese angibt, welche Geschwindigkeit durch eine auf das Teilchen wirkende Kraft  $F$  hervorgerufen wird:

$$b = \frac{v}{F}. \quad (55)$$

Die in einem elektrischen Feld auf ein geladenes Teilchen wirkende Kraft ist proportional zur Feldstärke  $E$  und zur Ladung  $q$  des Teilchens:

$$F = E \cdot q. \quad (56)$$

Für die Beweglichkeit ergibt sich damit

$$b = \frac{v}{E \cdot q}. \quad (57)$$

Einsetzen in Gleichung (54) ergibt dann

$$\sigma \cdot \frac{v}{b \cdot q} = v \cdot q \cdot N_V \quad (58)$$

$$\sigma = b \cdot q^2 \cdot N_V. \quad (59)$$

Mit der Einstein-Beziehung

$$b = \frac{D}{k_B T}, \quad (60)$$

die den Komponentendiffusionskoeffizienten mit der Beweglichkeit verknüpft, und  $q = z \cdot e$  folgt

$$\sigma = \frac{D}{k_B T} \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot N_V. \quad (61)$$

Die Teilchenzahldichte  $N_V$  ist über die Avogadro-Konstante  $N_A$  mit der Konzentration  $c$  verknüpft

$$N_V = N_A \cdot c, \quad (62)$$

woraus folgt

$$\sigma = \frac{D}{k_B T} \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot c = \frac{D \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot c \cdot N_A}{T \cdot k_B \cdot N_A} = \frac{D \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot c}{RT}. \quad (63)$$

$F$  ist hierbei nun die Faradaykonstante, also die Ladung eines Mols Elektronen, für die gilt

$F = N_A \cdot e$ . Die Gleichung (63) gilt nur für eine Sorte Ladungsträger, also immer nur für die Teilleitfähigkeit eines bestimmten Ladungsträgers; die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma_{\text{ges}}$  einer Probe ergibt sich dann als Summe der verschiedenen Teilleitfähigkeiten  $\sigma_i$ .

In den in dieser Arbeit untersuchten komplexen Oxiden wird die elektrische Leitung durch Gitterfehler wie Elektronen, Löcher, Leerstellen oder Zwischengitterteilchen hervorgerufen, deren Diffusion in der Regel thermisch aktiviert ist. Eine mögliche Ausnahme von dieser Regel stellen Elektronen dar. Für alle anderen Fälle lässt sich die thermische Aktivierung durch eine Arrhenius-Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten beschreiben, womit aus Gleichung (63)

$$\sigma_i(T) = \frac{D_{i,0} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot z_i^2 \cdot F^2 \cdot c_i}{RT} = \frac{D_{i,0} \cdot e^{-\frac{E_{m,i}}{RT}} \cdot z_i^2 \cdot F^2 \cdot c_i}{RT} \quad (64)$$

folgt. Die Aktivierungsenergie  $E_{m,i}$  für die Ladungsträgerbewegung lässt sich dann durch Auftragung von  $\lg(\sigma T)$  über  $T^{-1}$  bestimmen. Für den Fall, dass die Konzentration  $c_i$  ebenfalls von  $T$  abhängt oder wenn mehrere Ladungsträger zur gemessenen elektrischen Leitfähigkeit beitragen, entspricht die nach Gleichung (64) bestimmte Aktivierungsenergie nicht der reinen Aktivierungsenergie  $E_{m,i}$  für die Diffusion eines Gitterfehlers sondern enthält weitere Beiträge, etwa eine Bildungsenthalpie  $\Delta H$ .

### 2.2.3 Anisotrope Leitfähigkeit

Wie im Kapitel 2.2.1 schon erwähnt ist die Leitfähigkeit  $\sigma$  in anisotropen Medien ein Tensor zweiten Rangs, der für orthorhombische Kristalle die Leitfähigkeiten entlang der Hauptkristallachsen  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  und  $\sigma_c$  als Diagonalelemente enthält:

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_a & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_b & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_c \end{bmatrix}. \quad (65)$$

Dieser Tensor verknüpft gemäß Gleichung (50) den elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  mit dem Vektor der elektrischen Stromdichte  $\vec{J}$ . In einem anisotropen Medium ist die resultierende Stromdichte  $\vec{J}$  nicht parallel zum angelegten elektrischen Feld  $\vec{E}$  [Nye1957]. In Abbildung 6 ist dies der Übersichtlichkeit halber für die anisotrope zweidimensionale Leitfähigkeit einer rechteckigen Probe mit den Kantenlängen  $x$  und  $y$  verdeutlicht. Experimentell werden bei einer Leitfähigkeitsmessung die in Gleichung (51) stehenden Größen Stromstärke  $I$  und Spannung  $U$  bestimmt. Dabei wird entweder die Spannung vorgegeben und der daraus resultierende Stromfluss gemessen oder umgekehrt. Die anliegende elektrische Feldstärke  $E$  ist dabei gemäß

$$E = \frac{U}{l} \quad (66)$$

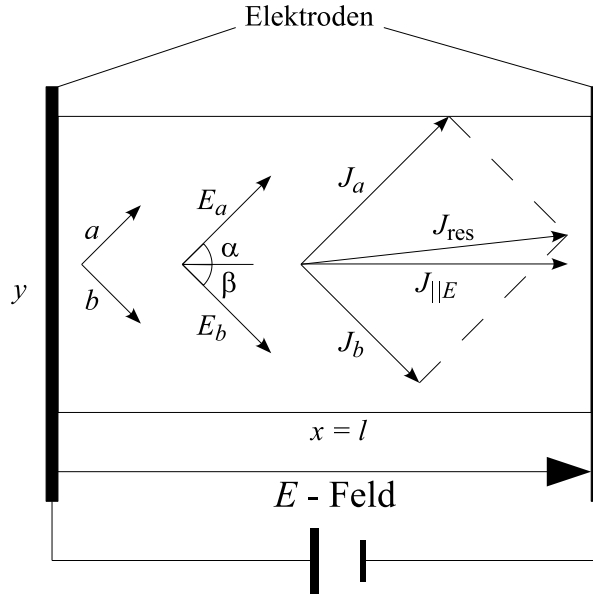


Abbildung 6: Zweidimensionale anisotrope Leitfähigkeit: Durch das in  $x$ -Richtung anliegende elektrische Feld werden die zu den Hauptachsen  $a$  und  $b$  parallelen Stromdichten  $J_a$  und  $J_b$  hervorgerufen, die eine Gesamtstromdichte  $J_{\text{res}}$  ergeben, die nicht parallel zum anliegenden elektrischen Feld ist. In der Leitfähigkeitsmessung wird jedoch nur die zum  $E$ -Feld parallel verlaufende Komponente  $J_{||E}$  gemessen.

proportional zur angelegten Spannung  $U$ , wobei die Feldrichtung parallel zur Probenlänge  $l$  ist. Wenn keine der Hauptachsen der Leitfähigkeit (bei orthorhombischen Kristallen entsprechen diese den Hauptkristallachsen, siehe Kapitel 2.2.1) parallel zum anliegenden  $E$ -Feld verläuft, so resultiert entlang jeder Hauptachse eine von null verschiedene elektrische Feldstärke ( $E_a$  und  $E_b$  in Abbildung 6). Die dadurch hervorgerufene elektrische Stromdichte ergibt sich aus der Tensorschreibweise von Gleichung (50):

$$\vec{J}_{\text{res}} = \begin{pmatrix} J_a \\ J_b \\ J_c \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_a & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_b & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_c \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_a \\ E_b \\ E_c \end{pmatrix}. \quad (67)$$

Für den in Abbildung 6 gezeigten zweidimensionalen Fall ist dann

$$J_a = \sigma_a \cdot E_a \quad \text{und} \quad J_b = \sigma_b \cdot E_b. \quad (68)$$

Die elektrischen Feldstärken  $E_a$  und  $E_b$  ergeben sich aus der Projektion der anliegenden Feldstärke  $E$  auf die Achsen  $a$  und  $b$  gemäß

$$E_a = \cos \alpha \cdot E \quad \text{und} \quad E_b = \cos \beta \cdot E, \quad (69)$$

wobei  $\alpha$  bzw.  $\beta$  der Winkel zwischen  $a$ -Achse und  $\vec{E}$  bzw. zwischen  $b$ -Achse und  $\vec{E}$  ist (siehe Abbildung 6). Aus Gleichung (68) und (69) folgt somit:

$$J_a = \sigma_a \cdot \cos \alpha \cdot E \quad \text{und} \quad J_b = \sigma_b \cdot \cos \beta \cdot E. \quad (70)$$

Für die resultierende Stromdichte  $J_{\text{res}}$  gilt dabei

$$J_{\text{res}} = \sqrt{J_a^2 + J_b^2}. \quad (71)$$

Die experimentell gemessene Stromstärke  $I$  ist proportional zu der zum angelegten elektrischen Feld  $\vec{E}$  parallelen Komponente  $J_{||E}$  der elektrischen Stromdichte  $J_{\text{res}}$ . Diese ergibt sich aus der Summe der Projektionen von  $J_a$  und  $J_b$  auf die Richtung des angelegten  $E$ -Felds, welches parallel zur Probenlänge  $l$  verläuft:

$$\begin{aligned} J_{||E} &= \cos \alpha \cdot J_a + \cos \beta \cdot J_b = \sigma_a \cdot \cos^2 \alpha \cdot E + \sigma_b \cdot \cos^2 \beta \cdot E \\ &= (\sigma_a \cdot \cos^2 \alpha + \sigma_b \cdot \cos^2 \beta) \cdot E = \sigma_{||E} \cdot E. \end{aligned} \quad (72)$$

Für den Fall, dass die Leitfähigkeitsmessung nicht entlang einer der Hauptkristallachsen erfolgt, ist die experimentell bestimmte Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  eine Linearkombination der Diagonalelemente des Leitfähigkeitstensors gemäß Gleichung (72). Erweitert auf drei Dimensionen ist die gemessene Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{exp}}$  dann

$$\sigma_{\text{exp}} = \sigma_a \cdot \cos^2 \alpha + \sigma_b \cdot \cos^2 \beta + \sigma_c \cdot \cos^2 \gamma. \quad (73)$$

## 3 Experimentelles

Die hier vorgestellten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie wurden ausschließlich an Einkristallen durchgeführt. Daher soll zunächst auf die Probenpräparation aus den zur Verfügung stehenden Einkristallen eingegangen werden, bevor der Aufbau zur in situ Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffaktivität näher beschrieben wird. Die möglichen Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsbereiche für die verschiedenen Messreihen werden im Wesentlichen durch die thermodynamische Stabilität der untersuchten Einkristalle festgelegt, da nur dann verlässliche Aussagen über die untersuchte Verbindung getroffen werden können. Die genau gewählten Bedingungen finden sich im Kapitel 4.4 für Bismutferrat und im Kapitel 5.5 für Cobaltsilicat. Neben der thermodynamischen Stabilität muss die untersuchte Probe bei den gewählten Bedingungen auch einen messbaren elektrischen Widerstand aufweisen, der bei dem verwendeten LCR-Meter (Fa. Hewlett-Packard, Modell HP 4284A) den Herstellerangaben nach unter einem Megaohm liegen sollte. Das Messgerät kann zwar Impedanzen bis zu 100 M $\Omega$  messen, allerdings ergibt sich dann eine größere Streuung der Messwerte.

### 3.1 Probenpräparation

Insgesamt wurden zwei verschiedene einkristalline Materialien untersucht: Das Bismutferrat  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und das Cobaltsilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Für die impedanzspektroskopischen Messungen wurden nach Möglichkeit aus den Einkristallen quaderförmige Proben von einigen Millimetern Länge mit einem Querschnitt von wenigen Quadratmillimetern präpariert (siehe Tabelle 2 in Abschnitt 4.3 und Tabelle 21 in Abschnitt 5.4). Dazu wurden aus den Einkristallen mit einer Diamantdrahtsäge (Fa. Well, Modell 3242) und Wasser als Schleppmittel entsprechend große Stücke gesägt, die dann an einer Poliermaschine (Fa. Buehler, Phoenix Beta) mit einer Schleifscheibe (Fa. Buehler, 20  $\mu\text{m}$  Körnung) im Nassschliff weiter geglättet wurden. Das Polieren der angeschliffenen Flächen erfolgte mit UltraPrep Diamant-Läppfilm und Wasser als Schleppmittel. Um spiegelglatte Oberflächen zu erhalten, ist das Polieren mit einer Körnung von 3  $\mu\text{m}$  nötig. Da insbesondere die Oberfläche der Cobaltsilicatproben durch den Sauerstoffeinbau und -abbau während der Messungen wieder rauer wird (siehe Kapitel 5.6), reicht das Polieren mit einer 30  $\mu\text{m}$  Körnung aus, um eine saubere Oberfläche und wohl definierte Abmessungen der Probe zu gewährleisten.

Die Länge der Probenkanten wurde mit einer Schieblehre bestimmt, um die zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  nötigen Werte für Länge  $l$  und Querschnittsfläche  $A$  zu erhalten (siehe Gleichung (1)). Die Genauigkeit der verwendeten Schieblehren lag bei  $\pm 0,025$  mm für eine analoge bzw. bei  $\pm 0,01$  mm für eine digitale Schieblehre. Da bei diesen Längenmessungen die in der Realität auftretenden Abweichungen von der idealen rechtwinkligen Geometrie nicht berücksichtigt werden, würde eine genauere Bestimmung der Kantenlängen den tatsächlichen Fehler für die Probengeometrie nicht weiter verkleinern. In den meisten Fällen ist der Beitrag



zum Gesamtfehler der elektrischen Leitfähigkeit aus der Geometrie größer als der Beitrag durch den Fehler der elektrischen Widerstandsmessung. Für den Logarithmus der Leitfähigkeit ergibt sich nach Gleichung (1) für eine Probe der Länge  $l$  mit einem rechteckigen Probenquerschnitt  $A = a \cdot b$  Folgendes:

$$\lg \sigma = \lg \frac{l}{a \cdot b \cdot R} = \lg l - \lg a - \lg b - \lg R. \quad (74)$$

Die Standardabweichung der logarithmierten Leitfähigkeit  $\Delta_{\lg \sigma}$  lässt sich dann aus dem Fehler des Widerstands und aus den abgeschätzten Fehlern der Geometrie über das Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta_{\lg \sigma} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \lg \sigma}{\partial a}\right)^2 \Delta_a^2 + \left(\frac{\partial \lg \sigma}{\partial b}\right)^2 \Delta_b^2 + \left(\frac{\partial \lg \sigma}{\partial l}\right)^2 \Delta_l^2 + \left(\frac{\partial \lg \sigma}{\partial R}\right)^2 \Delta_R^2} \\ &= \frac{1}{\ln 10} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_R}{R}\right)^2}. \end{aligned} \quad (75)$$

Der Fehler von  $\lg \sigma$  hängt also von den relativen Fehlern der Probenmaße und des Widerstands  $R$  ab. Liegt der relative Fehler von  $R$  unter einem Promille, so trägt dieser praktisch nicht mehr zum Fehler der logarithmierten Leitfähigkeit bei. Die im Ergebnisteil gezeigten Fehler für  $\lg \sigma$  sind relativ klein (die Fehlerbalken sind teilweise kleiner als die Datenpunkte), so dass die durchgeführte Bestimmung der Abmessungen ausreicht, um verlässliche Absolutwerte für  $\sigma$  zu gewinnen.

Um während der Leitfähigkeitsmessungen den Kontakt der Elektroden über die gesamte Querschnittsfläche zu gewährleisten, wird diese mit Platinpaste (Fa. Ferro) benetzt und anschließend für zwei Stunden bei 800 °C gesintert. Mit einem Lichtmikroskop kann dann kontrolliert werden, ob die gesamte Querschnittsfläche mit Platin bedeckt ist. Im Probenhalter befindet sich an beiden Probenenden ein kreisförmiges Stück Platinfolie (Fa. Ögussa, Reinheit 99,95 %, Dicke 0,03 mm) mit einem Durchmesser von 5 bis 10 mm als Elektrode. Diese Elektroden haben Kontakt zu den Messleitungen, wodurch ein nahezu widerstandsloser Übergang von den Messleitungen auf den gesamten Probenquerschnitt gewährleistet ist. Durch das direkte Aufbringen des Platins auf die Probenenden ist außerdem von einem geringen Übergangswiderstand zwischen Elektroden und Probe auszugehen.

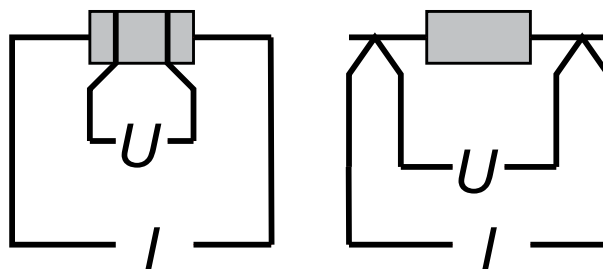


Abbildung 7: Schema der Vier-Leiter-Widerstandsmessung ohne (links) und mit (rechts) Messung des Übergangswiderstands zwischen Probe und Elektroden

Zur Prüfung, ob der Übergangswiderstand zwischen Probe und Elektrode eine Rolle spielt, wurden für die Cobaltsilicatprobe TB07 bei 1100 °C die Widerstandsmessungen mit beiden in Abbildung 7 gezeigten Messanordnungen durchgeführt. In der dort rechts gezeigten Anordnung sitzen die Leiterpaare für Spannung und Strom direkt an den Elektroden, wodurch ein einfacher Probenwechsel und eine hohe Genauigkeit der zur Berechnung der Leitfähigkeit nötigen Probenmaße gegeben ist. In der links gezeigten Anordnung sitzt nur das stromführende Leiterpaar an den Elektroden und die beiden Messleitungen für die Spannung werden direkt um die Probe herumgeschlungen. Diese Vier-Leiter-Anordnung ist bei Proben, die nur wenige Millimeter lang sind, praktisch kaum zu realisieren, weil eine räumliche Trennung aller vier Messleitungen nur schwer möglich ist. Die Länge  $l$  entspricht in dieser Anordnung dem Abstand der Leitungen für die Spannung, die, selbst wenn die Probe mit Nuten versehen wurde, nicht so genau definiert ist wie in der anderen Anordnung. Die Kontrollmessung mit beiden Anordnungen bei 1100 °C ergab übereinstimmende Leitfähigkeiten, so dass der Übergangswiderstand zwischen Elektroden und Probe als vernachlässigbar anzusehen ist. Für alle anderen Experimente wurde daher die vereinfachte Vier-Leiter-Messung aus Abbildung 7 rechts verwendet, bei der die Probengeometrie genauer definiert ist.

## 3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzmessungen zur in situ Messung des elektrischen Widerstands wurden mit einem LCR-Meter (Fa. Hewlett-Packard, Modell HP 4284A) und selbstkonstruierten, hochtemperaturgeeigneten Probenhaltern durchgeführt. Diese befinden sich in gasdichten Horizontalöfen, in denen über Regler (Fa. Eurotherm, 900-Serie) Temperaturen bis zu 1375 °C erreicht werden können. Die Einstellung unterschiedlicher Sauerstoffaktivitäten erfolgt über Gasmischungen aus Stickstoff und Sauerstoff ( $-3 < \lg a(\text{O}_2) < 0$ ) oder aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ( $\lg a(\text{O}_2) < -3$ ). Die dazu nötigen Gasflüsse werden an einem Gasmischstand mit Massendurchflussregler (Fa. MKS, Regler 1259C mit Steuereinheit 647C) eingestellt. Die Kontrolle der tatsächlich herrschenden Sauerstoffaktivität ist über eine im Ofen befindliche Festkörperkette (EMK-Zelle) aus Pt|dotiertem  $\text{ZrO}_2$ |Pt mit Luft als Referenz möglich. Zur Kontrolle wurde noch ein externer Sauerstoffsensor (Fa. Metrotec, Typ AN15-N) am Gasauslass des Ofens angebracht.

Die Einstellung der Sauerstoffaktivität mit CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen basiert auf dem Gleichgewicht



das bei Temperaturerhöhung weiter zur Eduktseite verschoben wird. Da sich die Temperaturen von Sauerstoffsensor und Probe unterscheiden, kann mit Hilfe der Reaktionsenthalpie und -entropie aus [Peters1959] und der vom Sauerstoffsensor gemessenen Sauerstoffaktivität die Sauerstoffaktivität der verwendeten Gasmischung für die Probertemperatur berechnet werden.

Diese Berechnung erfolgt direkt in einem LabVIEW-Programm, das alle zwei Minuten die Temperatur und Sauerstoffaktivität der Öfen und Sauerstoffsonden speichert.

Es standen zwei Öfen zur Verfügung, so dass es möglich war, über ein Vier-Kanal-HF-Relais (Fa. MTS Systemtechnik) mit dem LCR-Meter abwechselnd an zwei Probenhaltern zu messen. Im Laufe der Experimente wurde der bestehende Aufbau kontinuierlich verbessert. So erfolgt zum Beispiel die Messwertaufnahme mittlerweile über eine LabVIEW-Benutzeroberfläche (Abbildung 8), die von Herrn Dr. Dirk Mienert entwickelt wurde.

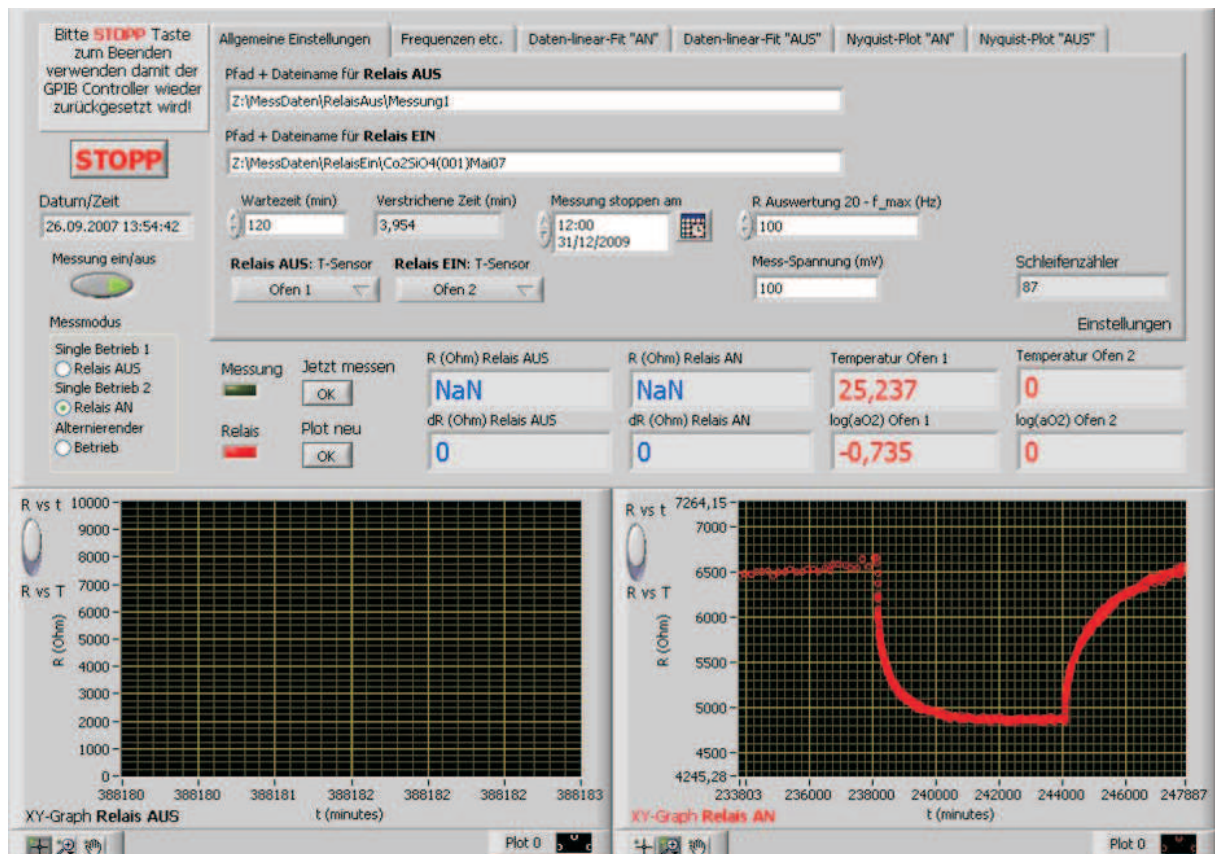


Abbildung 8: LabVIEW-Benutzeroberfläche zur Impedanzmessung

Die Impedanz wird bei insgesamt 26 Frequenzen zwischen 20 Hertz und einem Megahertz (siehe Tabelle 1) gemessen, wobei für 50 Hz wegen des Einflusses des Wechselstromnetzes kein Wert aufgenommen wird. Aus dem erhaltenen Impedanzspektrum wird dann direkt, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, der benötigte Gleichstromwiderstand bestimmt. Da ein Messzyklus mit allen 26 Frequenzen knapp zwei Minuten dauert, ergibt sich eine zeitliche Auflösung der Widerstandswerte zwischen ein und zwei Minuten. Zur Messung der Impedanz kann vom LCR-Meter entweder der Strom  $I$  oder die Spannung  $U$  vorgegeben werden. Für die hier gemachten Messungen wurde entweder eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 100 mV oder ein Wechselstrom mit einer Amplitude von 1 mA verwendet. Da sich bei einem direkten Vergleich beider Methoden kein Unterschied in den Impedanzspektren feststellen ließ, können die Ergebnisse beider Methoden problemlos miteinander kombiniert werden.

Messfrequenzen in Hz					
20	100	1000	10 000	100 000	1 000 000
30	200	2000	20 000	200 000	
70	300	3000	30 000	300 000	
80	500	5000	50 000	500 000	
90	701	6944	71 429	666 667	

Tabelle 1: Messfrequenzen der durchgeführten Impedanzmessungen

#### 3.2.1 Probenhalter

Zur Konstruktion der Probenhalter für Hochtemperatur-Leitfähigkeitsmessungen wurden ausschließlich Aluminiumoxid-Keramikteile (Fa. Haldenwanger und Fa. Friatec) und Messleitungen aus feinkornstabilisiertem Platin (FKS-Platin-Draht, Fa. Ögussa) verwendet. Damit die Probe sich in der homogenen Temperaturzone der Horizontalöfen befindet, beträgt die Länge des in Abbildung 9 skizzierten Probenhalters in der Realität etwa 80 cm. Die Probe ist zwischen zwei Stücken Platinfolie (Dicke 0,03 mm, Fa. Ögussa) eingeklemmt, die die Messelektroden bilden. Anfangs wurden die Proben dabei der Einfachheit halber auf ein Stück Keramik gelegt, um sie in der Mitte der Elektroden zu platzieren. Bei den letzten Messungen am Cobaltsilicat bei 1300 °C (Proben TB18, TB33, TB50 und TB51) wurde darauf jedoch verzichtet, um ein Verschmelzen mit der Keramik zu vermeiden (siehe Kapitel 5.2.6).

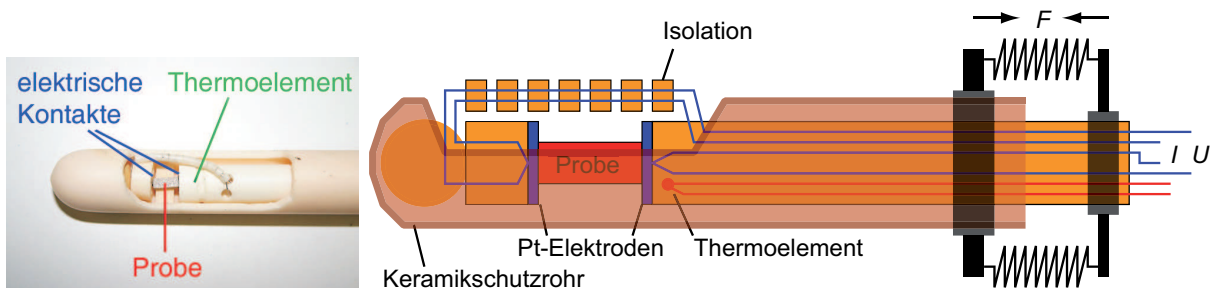


Abbildung 9: Exemplarisches Foto eines Probenhalters (links) und Schemazeichnung (rechts) (die Gesamtlänge des Probenhalters beträgt ca. 80 cm, damit sich die Probe in der heißesten Zone des Ofens befindet)

Für die Schirmung der Messleitungen wurden alle Steckverbindungen zwischen den Eingängen des LCR-Meters und dem sich außerhalb des Ofens befindlichen Teil des Probenhalters mit Koaxialsteckern (Fa. Lemo) versehen. Problematischer gestaltete sich die Schirmung der Messleitungen innerhalb des Probenhalterrohrs, das sich bei Temperaturen von über 1000 °C im Ofen

befindet. Daher wurden die Messleitungen durch mit Platin beschichtete Keramikkapillaren geführt, so dass praktisch nur die letzten Zentimeter der Leitungen, die unmittelbaren Kontakt mit der Probe hatten, ungeschirmt waren. Die Beschichtung erfolgte dabei mit Leitplatin (Platinpaste, Fa. Ferro), das anschließend in einem selbstgewickelten Senkrechtofen angesintert wurde. Die Kerntemperatur des Ofens lag dabei bei etwa 1000 °C und durch die Kapillaren wurde ein Kanthaldraht geführt, so dass die Kapillaren hängend durch den Ofen gefahren werden konnten.

Anschließend wurde über eine einfache Widerstandsmessung mit einem Multimeter die Durchgängigkeit der Beschichtung getestet, wobei sich Widerstände zwischen 8 und 40  $\Omega$  ergaben. Gegebenenfalls wurden die Keramikkapillaren erneut beschichtet und gesintert. Für die Verbindung der Schirmung der Kapillaren mit der Schirmung des verwendeten Koaxialkabels wurden Edelstahlröhrchen mit einem etwas größeren Innendurchmesser als der Außendurchmesser der Keramikkapillaren auf deren Enden geschoben, so dass diese auf einigen Zentimetern Kontakt mit dem Platin der Schirmung hatten. Die Messleitung aus Platin wurde dann außerhalb der Kapillare mit der Schirmung des Koaxialkabels versehen, indem dessen Innenleiter durch die Platinmessleitung ersetzt wurde. Der Kontakt zum Edelstahlröhrchen wurde einfach durch ein etwas längeres Stück Schirmung hergestellt, das mit Schrumpfschlauch auf dem Röhrchen fixiert wurde.

### 3.2.2 Leitfähigkeitsrelaxation

In den Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten wird gezielt die Leitfähigkeitsänderung nach einer sprunghaften Änderung der Sauerstoffaktivität untersucht. In der Regel liegt die Aktivitätsänderung dabei innerhalb einer Größenordnung, es wurden aber auch gezielt Experimente mit  $a(\text{O}_2)$ -Änderungen im Bereich mehrere Größenordnungen durchgeführt. In Abbildung 10 ist die Aktivitätsänderung an der internen Sauerstoffsonde im Ofen im Vergleich mit der Änderung an der externen Sonde am Gasauslass des Ofens gezeigt. Die interne Sauerstoffsonde liegt in der homogenen Temperaturzone des Ofens, so dass sich das Ende des Probenhalters mit der Probe in unmittelbarer Nähe der Sonde befindet. Bei den durchgeführten Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten erfolgte der Wechsel der Gasatmosphäre direkt an der Steuereinheit der Massendurchflussregler, wodurch es bei den üblicherweise eingestellten Gesamtgasflüssen von 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  etwa zehn bis zwanzig Minuten dauerte, bis sich die neue Sauerstoffaktivität an der EMK-Zelle im Ofen eingestellt hatte. Beide Änderungen erfolgen nahezu zeitgleich und verlaufen identisch, so dass annähernd von einer Pfropfenströmung der eingestellten Gasmischungen ausgegangen werden kann.

Im Vergleich zur Gesamtrelaxationszeit der elektrischen Leitfähigkeit, die bis zu mehreren Tagen dauert, kann die Sauerstoffaktivitätsänderung, die unter 20 Minuten liegt, als sprunghaft angesehen werden. Die im Kapitel 2.2 diskutierten Lösungen der Diffusionsgleichung, die von einer sprunghaften Zustandsänderung ausgehen, lassen sich daher für die hier durchgeführten Gaswechsel in guter Näherung anwenden. Relaxationsexperimente, bei denen nicht nur die



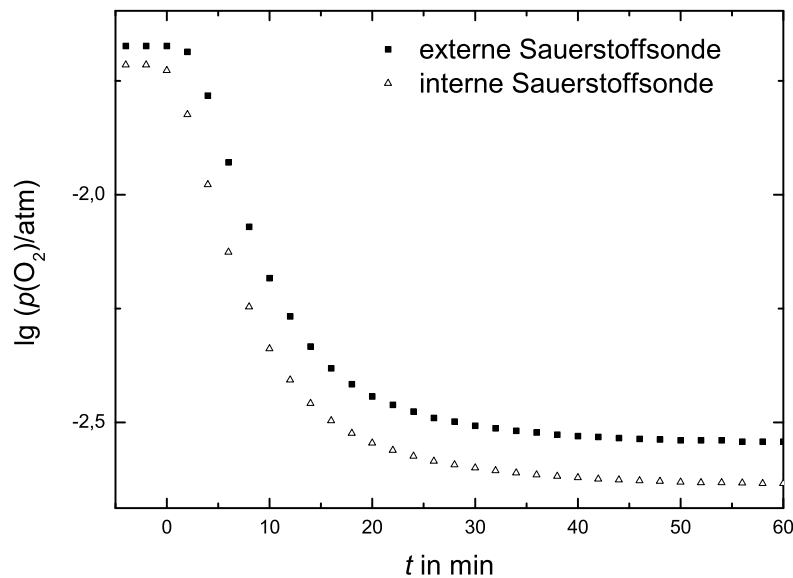


Abbildung 10: Exemplarische Sauerstoffaktivitätsänderung an der internen und an der externen Sauerstoffsonde (Probe TB51 bei 1300 °C)

Durchflussmengen der Komponenten einer Gasmischung, sondern auch die Gassorten selber geändert wurden, ergaben teilweise keine sprunghaften Aktivitätsänderungen. Dies ist vermutlich auf Reste anderer Gase in den Leitungen des Gasmischstands zurückzuführen, wodurch mehr Zeit bis zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffaktivität verstrich. Die Ergebnisse derartiger Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente wurden für die Bestimmung von chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  nicht weiter berücksichtigt.

### 3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskop(REM)-Untersuchungen zur Oberflächenanalyse der untersuchten Einkristallproben wurden mit dem Komplettsystem Pegasus der Firma EDAX durchgeführt. Neben der Abbildung der Probenoberflächen können dabei auch Materialkontrastbilder (Rückstreu-Elektronenkontrastbilder) aufgenommen werden, in denen Bereiche mit schweren Elementen heller erscheinen als die mit leichteren. Dadurch lassen sich mögliche Ausscheidungen von Fremdphasen identifizieren, deren Zusammensetzung dann über eine Punktanalyse mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (energy dispersive x-ray fluorescence, EDX) mit der EDX-Komponente Genesis 4000 der Firma EDAX analysiert werden kann.

### 3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie und Orientierungsbestimmung

Die für diese Arbeit aufgenommen Diffraktogramme wurden an einem Röntgenpulverdiffraktometer (Modell PW 1820, Fa. Philips mit Röntngengenerator PW1729 der gleichen Firma) aufgenommen. Die Orientierungsbestimmung der untersuchten Cobaltsilicat-Einkristalle erfolgte nach der Buerger'schen Präzessions-Methode [Buerger1944][Buerger1970], die im Kapitel 5.4 genauer beschrieben ist (Röntngengenerator PW 1730, Fa. Philips).

## 4 Bismutferrat $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

In diesem Kapitel werden zunächst die Struktur (Kapitel 4.1) und mögliche Defektgleichgewichte des Bismutferrats beschrieben (Kapitel 4.2), bevor in den Kapiteln 4.3 und 4.4 genauer auf die Proben und die damit durchgeführten Messungen eingegangen wird. Betrachtungen der thermodynamischen Stabilität finden sich zusammen mit den Ergebnissen im Kapitel 4.4, wo sie direkt zur Erklärung der experimentellen Befunde herangezogen werden. Abschließende Betrachtungen möglicher Veränderungen des untersuchten Materials finden sich in Kapitel 4.5, in dem über die Untersuchung der Proben nach den Messungen berichtet wird.

### 4.1 Struktur des Bismutferrats

Bismutferrat kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur, die der Strukturfamilie der Mullite zuzurechnen ist [Fischer2005]. Das namensgebende Alumosilicat Mullit wurde auf der schottischen Insel Mull entdeckt. Mullit lässt sich durch die Summenformel  $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$  mit  $0,18 \leq x \leq 0,88$  beschreiben. Die Gitterparameter in der Raumgruppe  $Pbam$  (Nummer 55 in den *International Tables for Crystallography* [Hahn2002]) für  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  sind  $a = 790,5$  pm,  $b = 842,8$  pm und  $c = 600,5$  pm [Niizeki1968]. In Abbildung 11 ist ein Ausschnitt der Struktur von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  gezeigt, der insgesamt acht Elementarzellen umfasst, die jeweils zwei Formeleinheiten enthalten. Die Eisenionen sind dabei sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Bismutionen besitzen sechs Sauerstoffionen als nächste Nachbarn, die jedoch keine regelmäßigen Koordinationspolyeder bilden. Die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden entlang der  $c$ -Achse Ketten, die untereinander durch eckenverknüpfte  $\text{Fe}_2\text{O}_7$ -Doppeltetraeder verbunden sind. Die Bismutionen sitzen dabei in Kanälen, die ebenfalls parallel zur  $c$ -Achse verlaufen.

### 4.2 Defektgleichgewichte im Bismutferrat

In diesem Kapitel werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Punktdefektstruktur des Bismutferrats präsentiert. Die dabei formulierten Defektgleichgewichte sind in der Kröger-Vink-Notation geschrieben. Aus der Literatur sind bisher keinerlei Defektgleichgewichte zur Beschreibung dieses Materials bekannt. Wie im Kapitel 4.4.2 ausgeführt, tragen sowohl Elektronen  $e'$  als auch Löcher  $h^\bullet$  zur Leitfähigkeit bei. Deren Bildung/Rekombination gemäß



wird durch die Gleichgewichtskonstante

$$K_{el} = (e') \cdot (h^\bullet) = e^{-\frac{E_g - T\Delta S_f}{RT}} = e^{\frac{\Delta S_f}{R}} \cdot e^{-\frac{E_g}{RT}} \quad (78)$$

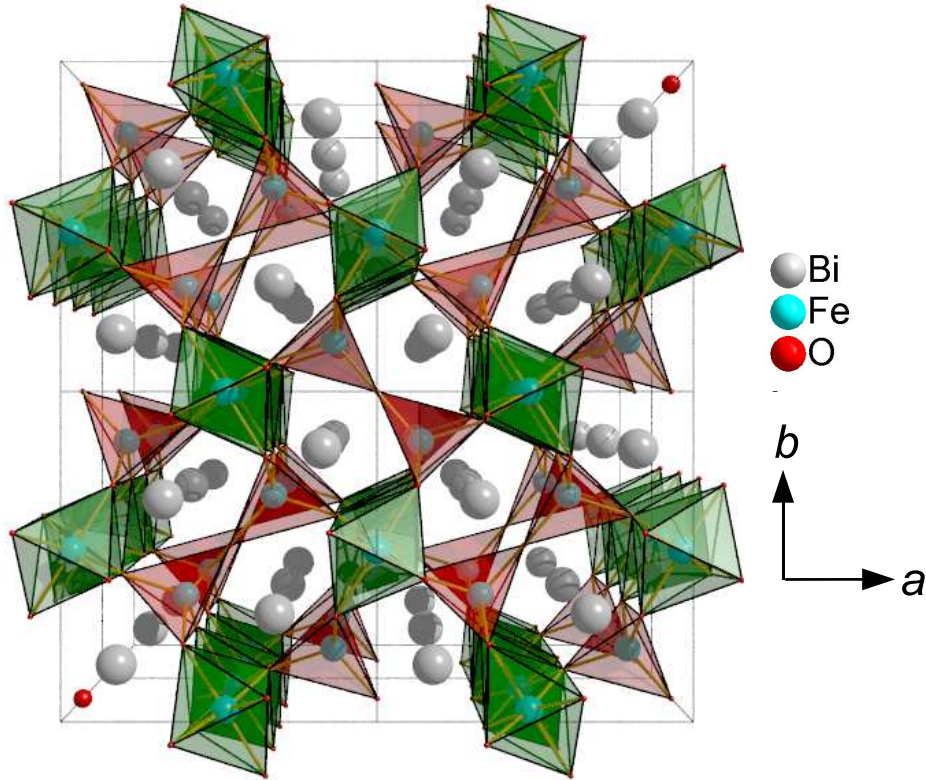
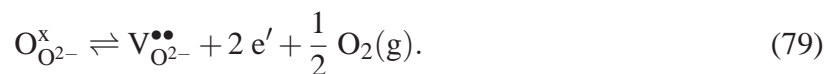


Abbildung 11: Mullitstruktur (Raumgruppe *Pbam*) von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  in einer Draufsicht entlang der *c*-Achse, die Fe-Ionen sitzen auf oktaedrisch (grün) und auf tetraedrisch (rot) von Sauerstoff koordinierten Gitterplätzen (die Darstellung der Struktur wurde mit dem Programm Diamond (Fa. Crystal Impact) generiert und anschließend mit dem Freeware-Programm POV Ray gerendert)

beschrieben, die von der Größe der Bandlücke  $E_g$  abhängt. Die runden Klammern ( ) stehen dabei für die Zahl der Elektronen bzw. Löcher pro Formeleinheit  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und  $\Delta S_f$  entspricht der Entropieänderung bei der Bildung eines Elektron-Loch-Paars. Gemäß Gleichung (78) sind Elektronen- und Lochkonzentration umgekehrt proportional zueinander, so dass  $(e') \propto a(\text{O}_2)^{-m}$  ist, wenn  $(h^\bullet) \propto a(\text{O}_2)^m$  gilt und umgekehrt.

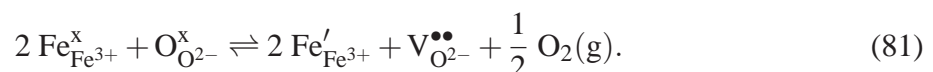
Je nach Sauerstoffaktivität kann Bismutferrat weitere Sauerstoffionen aufnehmen (Oxidation) oder abgeben (Reduktion). Bei der Reduktion lässt der ausgebaute Sauerstoff zwei Elektronen zurück:



Diese Elektronen können dann mit dreiwertigen Eisenkationen zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reagieren



woraus sich das folgende Gesamtgleichgewicht ergibt:





Das Ganze ließe sich auch analog mit der Reduktion von Bismutkationen aufstellen, allerdings sind im Gegensatz zum Eisen praktisch keine Verbindungen mit zweiwertigem Bismut bekannt [Holleman1995]. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (81) ist dann:

$$K_{81} = \frac{(\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}})^2 \cdot (\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{\bullet\bullet}) \cdot \sqrt{a(\text{O}_2)}}{(\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^x)^2 \cdot (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^x)} = [\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}]^2 \cdot [\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{\bullet\bullet}] \cdot \sqrt{a(\text{O}_2)}. \quad (82)$$

Die runden Klammern ( ) stehen dabei wie oben für die Zahl der jeweiligen Spezies pro Formeleinheit  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und die eckigen Klammern [ ] für den jeweiligen Gitterplatzanteil. Mit der Elektroneutralitätsbedingung

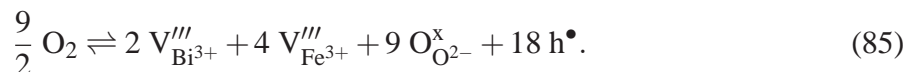
$$\begin{aligned} (\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}) &= 2 (\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{\bullet\bullet}) \\ 4 [\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}] &= 18 [\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{\bullet\bullet}] \end{aligned} \quad (83)$$

folgt dann

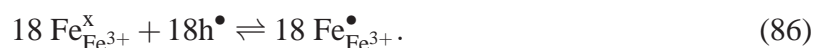
$$K_{81} = \frac{2}{9} \cdot [\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}]^3 \cdot \sqrt{a(\text{O}_2)} \Leftrightarrow [\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}] = \frac{9}{2} \cdot K_{81} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{6}}, \quad (84)$$

woraus für die Leitfähigkeit  $\sigma \propto c(\text{Fe}'_{\text{Fe}^{3+}}) \propto a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{6}}$  folgt, wenn diese durch die nach Gleichung (81) gebildeten Elektronen dominiert wird. Die im Kapitel 4.4.2 experimentell bestimmte Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit liegt aber im Bereich von  $a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{4}}$  bis  $a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{3}}$ . Das lässt sich also nicht mit dem obenstehenden Defektmodell erklären, so dass im Folgenden weitere alternative Defektbildungsreaktionen betrachtet werden.

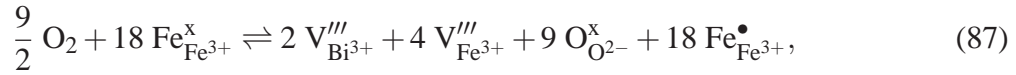
Die im Kapitel 4.4.2 gezeigten Leitfähigkeiten legen nahe, dass bei 800 °C an Luft die Leitfähigkeitsbeiträge von Löchern und Elektronen etwa gleich groß sind. Da  $D(\text{h}^\bullet) \ll D(\text{e}')$  zu vermuten ist, gilt  $[\text{h}^\bullet] \gg [\text{e}']$ , so dass im Folgenden Defektreaktionen unter Bildung von  $\text{h}^\bullet$  betrachtet werden. Bei der Oxidation wird der Kristall durch den Einbau von zusätzlichen Sauerstoffionen formal erweitert, so dass zum Erhalt der Kristallstruktur die entsprechende Zahl an Bismut- und Eisenleerstellen gebildet wird:



Die Defektelektroden stehen im Gleichgewicht mit regulären dreiwertigen Kationen, die dadurch partiell zu höherwertigen Bismut- oder Eisenionen oxidiert werden. Hier soll das Ganze der Einfachheit halber für die Bildung von  $\text{Fe}^{4+}$ -Kationen formuliert werden, auch wenn eine Beteiligung der Bismutkationen nicht auszuschließen ist:



Die Kombination der Gleichungen (85) und (86) liefert das Gesamtgleichgewicht



für dessen Gleichgewichtskonstante gilt:

$$K_{87} = \frac{(\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}''')^2 \cdot (\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''')^4 \cdot (\text{O}_{\text{O}^{2-}}^{\text{x}})^9 \cdot (\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet})^{18}}{a(\text{O}_2)^{\frac{9}{2}} \cdot (\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{x}})^{18}} = \frac{2^{10} \cdot 3^{18} \cdot [\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}''']^2 \cdot [\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''']^4 \cdot [\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}]^{18}}{a(\text{O}_2)^{\frac{9}{2}}}. \quad (88)$$

Wenn die Mengen der Kationenleerstellen  $\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}'''$  und  $\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}'''$  im Kristall als konstant angenommen werden können, lassen sich  $[\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}''']$  und  $[\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''']$  mit in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen und es folgt  $[\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}] \propto a(\text{O}_2)^{\frac{1}{4}}$ .

Für den Fall, dass alle Kationenleerstellen im Kristall über das Gleichgewicht nach Gleichung (87) gebildet werden, gilt hingegen

$$\begin{aligned} 2 (\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}''') &= (\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''') \\ [\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}'''] &= [\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''']. \end{aligned} \quad (89)$$

Damit lässt sich die Elektroneutralitätsbedingung für dieses Defektmodell wie folgt vereinfachen:

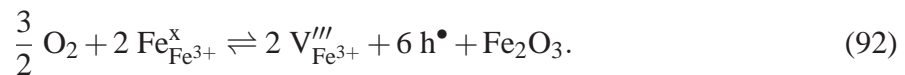
$$\begin{aligned} 3 (\text{V}_{\text{Bi}^{3+}}''') + 3 (\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''') &= (\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}) \\ \frac{9}{2} (\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}''') &= (\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}) \\ \frac{9}{2} [\text{V}_{\text{Fe}^{3+}}'''] &= [\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}]. \end{aligned} \quad (90)$$

Für das Massenwirkungsgesetz aus Gleichung (88) folgt damit und mit Gleichung (89)

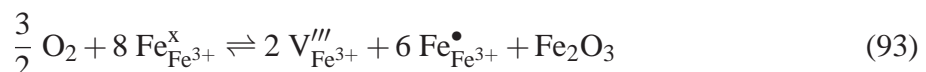
$$K_{87} = \frac{2^{16} \cdot 3^6 \cdot [\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}]^{24}}{a(\text{O}_2)^{\frac{9}{2}}}, \quad (91)$$

wonach  $[\text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{\bullet}] \propto a(\text{O}_2)^{\frac{3}{16}}$  ist.

Die gleiche  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit ergibt sich, wenn beim Sauerstoffeinbau  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als separate Phase ausgeschieden wird:



Die Kombination mit Gleichung (86) liefert dann



mit der dazugehörigen Gleichgewichtskonstante

$$K_{93} = \frac{[V'''_{\text{Fe}^{3+}}]^2 \cdot [\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}]^6 \cdot a(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{a(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (94)$$

Aus der Elektroneutralitätsbedingung

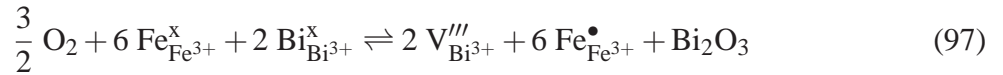
$$3 [V'''_{\text{Fe}^{3+}}] = [\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}] \quad (95)$$

und  $a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$  folgt dann:

$$K_{93} = \frac{[\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}]^8}{9 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}} \quad (96)$$

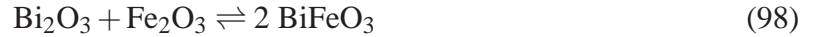
und damit  $[\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}] \propto a(\text{O}_2)^{\frac{3}{16}}$ .

Analog ergibt sich für die Ausscheidung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nach

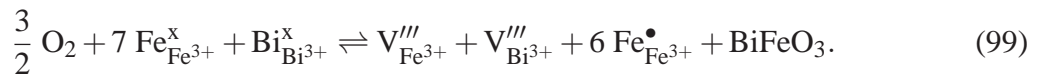


die gleiche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit wie sie aus Gleichung (91) bzw. (96) erhalten wurde.

Kombiniert man Gleichung (97) mit Gleichung (93), so lässt sich ein Gleichgewicht mit  $\text{BiFeO}_3$  formulieren, das nach



gebildet wird:



Für die dazugehörige Gleichgewichtskonstante gilt mit  $a(\text{BiFeO}_3) = 1$

$$K_{99} = \frac{[V'''_{\text{Fe}^{3+}}] \cdot [V'''_{\text{Bi}^{3+}}] \cdot [\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}]^6}{a(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (100)$$

Genau wie bei dem Massenwirkungsgesetz in Gleichung (88) lassen sich wieder zwei Grenzfälle betrachten. Für den Fall, dass die Zahl der Kationenleerstellen unabhängig von  $a(\text{O}_2)$  ist, ist  $[\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}^{3+}}]$  proportional zu  $a(\text{O}_2)^{\frac{1}{4}}$ . Für den anderen Grenzfall, dass alle Leerstellen nach Gleichung (99) gebildet wurden, ist die Zahl der Bismutleerstellen und der Eisenleerstellen identisch, so dass

$$\begin{aligned} (V'''_{\text{Bi}^{3+}}) &= (V'''_{\text{Fe}^{3+}}) \\ [V'''_{\text{Bi}^{3+}}] &= 2 [V'''_{\text{Fe}^{3+}}] \end{aligned} \quad (101)$$

gilt.

Genau wie beim Gleichgewicht in Gleichung (87) lässt sich damit die Elektroneutralitätsbedingung vereinfachen, woraus hier

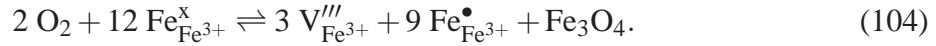
$$\begin{aligned} 3(V'''_{\text{Bi}^{3+}}) + 3(V'''_{\text{Fe}^{3+}}) &= (\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}) \\ 6(V'''_{\text{Fe}^{3+}}) &= (\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}) \\ [V'''_{\text{Fe}^{3+}}] &= \frac{1}{6} [\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}] \end{aligned} \quad (102)$$

folgt. Für das Massenwirkungsgesetz in Gleichung (100) erhält man somit

$$K_{99} = \frac{2 \cdot [V'''_{\text{Fe}^{3+}}]^2 \cdot [\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]^6}{a(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{[\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]^8}{18 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{3}{2}}}, \quad (103)$$

so dass  $[\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]$  proportional zu  $a(\text{O}_2)^{\frac{3}{16}} \approx a(\text{O}_2)^{\frac{1}{5.3}}$  ist. Die theoretischen Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten für die beiden Gleichgewichte aus Gleichung (91) und (103) sind also identisch, so dass allein an Hand der experimentell ermittelten  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit nicht zwischen diesen beiden Defektgleichgewichten unterschieden werden kann.

Wird statt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BiFeO}_3$  beim Sauerstoffeinbau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebildet, so ergibt sich das Gesamtgleichgewicht aus der Kombination der Gleichung (93) mit dem Hämatit-Magnetit-Gleichgewicht aus Gleichung (108) zu



Allerdings erscheint diese Disproportionierung des Eisens unwahrscheinlich, da bei den experimentellen Bedingungen keine Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu erwarten ist (vergleiche Tabelle 3). Mit der Elektroneutralitätsbedingung aus Gleichung (95) und  $a(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1$  folgt für die Gleichgewichtskonstante

$$K_{104} = \frac{[V'''_{\text{Fe}^{3+}}]^3 \cdot [\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]^9 \cdot a(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{a(\text{O}_2)^2} = \frac{[\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]^{12}}{27 \cdot a(\text{O}_2)^2}, \quad (105)$$

wonach  $[\text{Fe}^{\bullet}_{\text{Fe}^{3+}}]$  dann wieder proportional zu  $a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}}$  ist.

### 4.3 Herkunft der Bismutferrat-Einkristalle

Für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von Bismutferrat  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  wurden insgesamt zwei Proben aus einer von der Arbeitsgruppe von Prof. Mühlberg (Institut für Kristallographie, Universität zu Köln) zur Verfügung gestellten Scheibe eines  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Einkristalls präpariert. Ein Foto des ursprünglichen Kristalls, der nach der Top Seeded Solution Growth (TSSG) Methode [Burianek2009] gezüchtet wurde, ist in Abbildung 12 gezeigt. Die gestrichelte Linie markiert dort die Lage des zur Verfügung gestellten Kristallstücks, das längs halbiert wurde, um zwei Proben zu erhalten. Da für diese Arbeit zum ersten Mal die isotherme Ab-

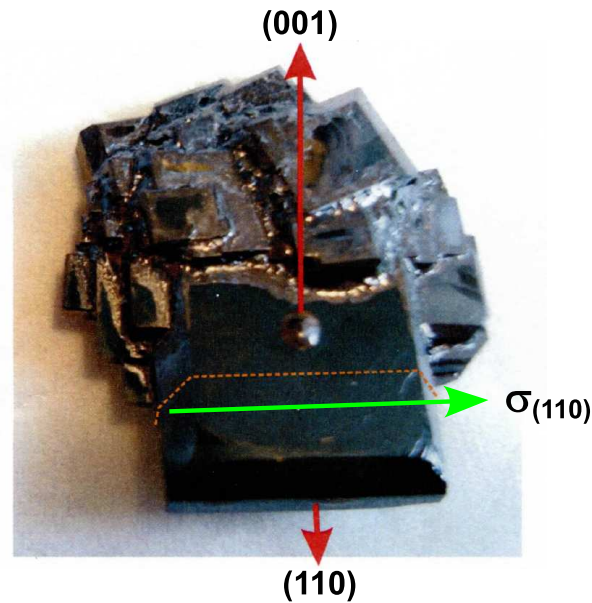


Abbildung 12: Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Einkristall, von dem eine durch die gestrichelte Linie markierte Scheibe für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Verfügung stand (die Leitfähigkeit wurde parallel zum grünen Pfeil im 45°-Winkel zwischen *a*- und *b*-Achse gemessen)

hängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> vom Sauerstoffpartialdruck untersucht wurde, war es so möglich, zur Kontrolle eine zweite Messreihe durchzuführen.

Die Achse der Leitfähigkeitsmessung verläuft innerhalb der *a*-*b*-Ebene des Kristalls senkrecht zu den in Abbildung 12 eingezeichneten (110)- und (001)-Richtungen. Da es sich um ein orthorhombisches Kristallsystem handelt, bei dem sich die Längen von *a*- und *b*-Achse lediglich um etwa 6 % unterscheiden (siehe Kapitel 4.1), wird die Leitfähigkeit praktisch im 45°-Winkel zwischen *a*- und *b*-Achse gemessen. Die Maße der beiden untersuchten Proben sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Die erste untersuchte Probe weist allerdings keinen gleichmäßigen Querschnitt auf, so dass zur Berechnung der Leitfähigkeit der Querschnitt der dünnsten Stelle verwendet wurde.

Probenname	<i>l</i> in mm ±0,025	<i>a</i> in mm ±0,025	<i>b</i> in mm ±0,025	Querschnitt $A = a \cdot b$ in mm <sup>2</sup>	Orientierung
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> a	13,85	2,00	2,30	4,60 ± 0,08 (dünnste Stelle)	(110)
		2,30	2,80	6,44 ± 0,10 (dickste Stelle)	
Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> b	12,95	2,10	2,15	4,52 ± 0,08	(110)

Tabelle 2: Übersicht der untersuchten Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Proben (die angegebene Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung)

## 4.4 Elektrische Leitfähigkeit von einkristallinem $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

Da vorab nicht bekannt war, in welchem Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsbereich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit möglich ist, wurde zunächst die nicht vollständig quaderförmige Probe untersucht ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ , siehe Tabelle 2), um gegebenenfalls sinnvolle Messparameter für die Untersuchungen an der anderen Probe ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ ) festzulegen. Dem Phasendiagramm nach schmilzt  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  bei  $960\text{ }^\circ\text{C}$  [Speranskaya1965]. In dieser Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen von bis zu  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$

An der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an Luft und unter Stickstoff zwischen  $400$  und  $800\text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt. Bei  $700$  und bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  wurde außerdem die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit untersucht. Zusätzlich wurde bei diesen beiden Temperaturen die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit nach schnellen Sauerstoffaktivitätsänderungen vermessen, um neben der Gleichgewichtsinformation weitere Erkenntnisse über die Transportvorgänge in diesem Material zu erhalten.

Die Probe wurde zunächst an Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ ) in  $100\text{ K}$ -Schritten bis auf  $800\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich aber keine konstante Leitfähigkeit einstellte. Der Gleichstromwiderstand schwankte für alle Temperaturen um etwa  $200\text{ k}\Omega$ , was einer Leitfähigkeit von  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})) \approx -4$  entspricht. Zur Prüfung, ob diese scheinbar konstante Leitfähigkeit eine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit zeigt, wurde die Probenatmosphäre bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durch Stickstoff ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,3$ ) ersetzt. Die sich daraufhin ergebende Leitfähigkeit, die bei  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})) = -1,68 \pm 0,06$  lag, ist in Abbildung 15 bei den Ergebnissen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  mit eingezeichnet.

Als nächstes wurde eine Gasmischung aus  $99\text{ }\%$  Stickstoff und  $1\text{ }\%$  Sauerstoff verwendet, bei der sich wieder keine konstante Leitfähigkeit einstellte. Beim Wechsel der Atmosphäre zurück zu reinem Stickstoff ergab sich dann mit  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})) = -0,04 \pm 0,03$  eine sehr viel höhere Leitfähigkeit als zuvor. Anschließend wurde an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  die temperaturabhängige Messreihe aus Abbildung 13 durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messreihe und der danach durchgeführten Messreihen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei  $700$  und bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sind in den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 beschrieben.

### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$

Die zweite untersuchte Bismutferrat-Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  weist bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoff eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit auf als die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  (siehe Abbildung 13 und 14). Daher ist anzunehmen, dass unter Stickstoff ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,30$ ) eine irreversible Veränderung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  stattgefunden hat (siehe dazu auch Kapitel 4.5). Die Messungen an der zweiten Probe wurden in einem anderen Ofen durchgeführt, in den vermutlich über ein kleines Gasleck etwas Luft eindringen konnte, so dass sich dort für Stickstoff eine Sauerstoffaktivität von  $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,5$  einstellte. Das hatte jedoch glücklicher-

weise zur Folge, dass die angesprochene Veränderung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  und der damit verbundene Anstieg der Leitfähigkeit erst eintrat, als ein stärker reduzierendes  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch mit  $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,2$  verwendet wurde. Die gewonnenen Ergebnisse aus den mit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  durchgeführten Messreihen zur Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit werden in den folgenden Kapiteln dargestellt und mit den Messungen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  verglichen.

#### 4.4.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen sind in den Abbildungen 13 (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ ) und 14 (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ ) gezeigt. Der Mittelwert der

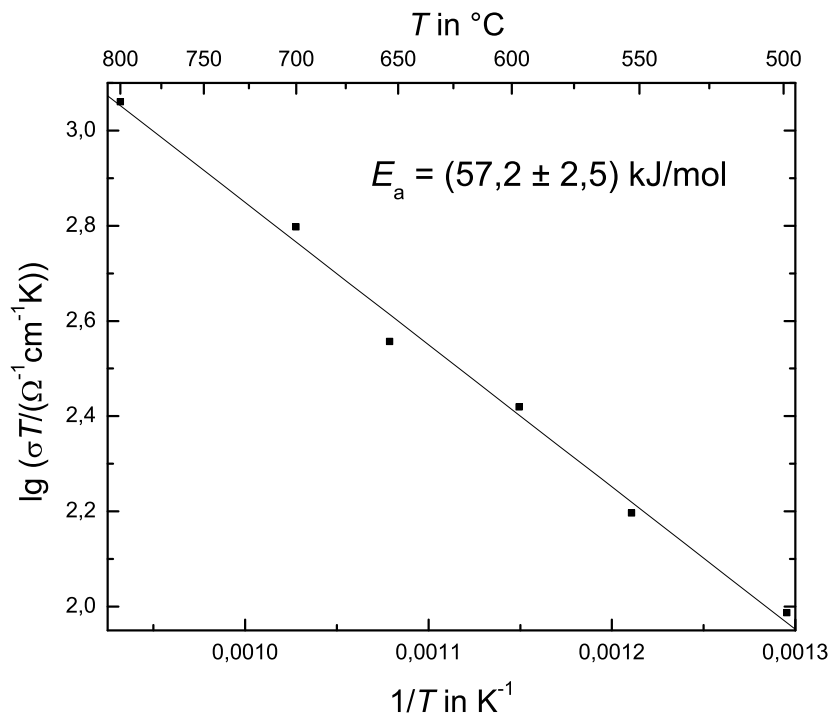


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Bismutferratprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  unter Stickstoff ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,3$ )

beiden für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bei  $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$  (Luft) und  $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,5$  (Stickstoff) ermittelten Aktivierungsenergien liegt bei  $E_a = 128 \text{ kJ/mol}$ . Da beide Aktivierungsenergien sich um weniger als zehn Prozent unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass der Mechanismus des Ladungstransports bei beiden Gasatmosphären identisch ist. Der Vergleich mit den in Abbildung 13 gezeigten Ergebnissen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  zeigt, dass diese eine deutlich höhere Leitfähigkeit aufweist. Bei  $800^{\circ}\text{C}$  ist die Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  etwa 100-mal größer und bei  $500^{\circ}\text{C}$  sogar ca. 10000-mal so groß wie die der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ . Folgerichtig ist die Aktivierungsenergie für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nur etwa halb so groß wie die der anderen.



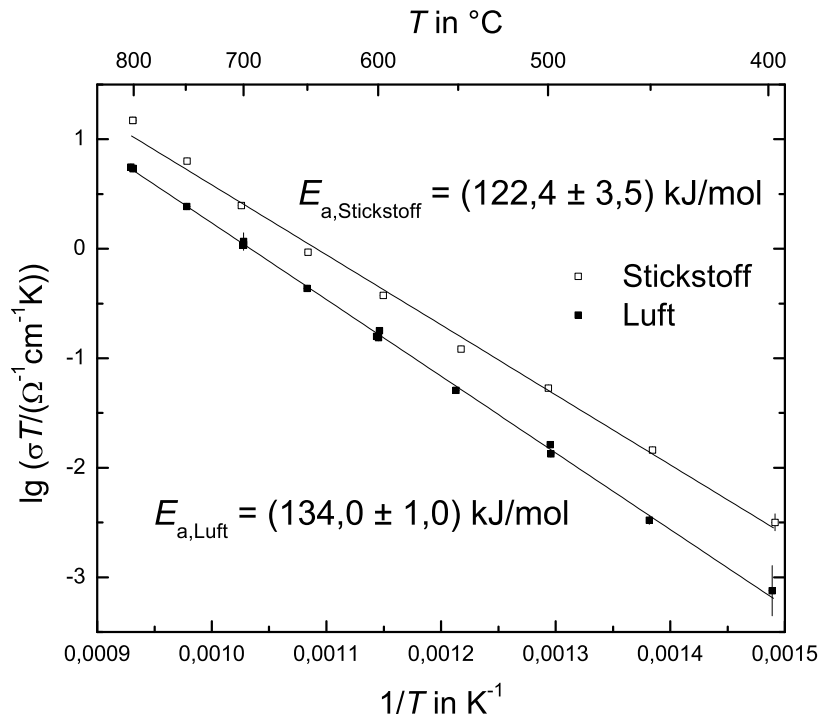
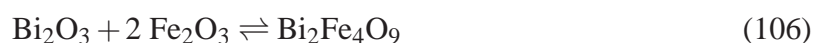


Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Bismutferratprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  unter Stickstoff ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,5$ ) und an Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ )

Auf Grund der beobachteten deutlichen Leitfähigkeitsunterschiede lässt sich eine irreversible Veränderung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  vermuten. Da eine sauerstoffaktivitätsabhängige Phasenumwandlung des Bismutferrats reversibel sein sollte und außerdem in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, bleibt als Erklärung nur eine chemische Umsetzung des Materials. Dabei kann  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  entweder nur an der Kristalloberfläche oder der gesamte Kristall reagiert haben. Allerdings ist letzteres unwahrscheinlich, da die Leitfähigkeitskontakte dabei vermutlich nicht stabil geblieben wären. Da die Leitfähigkeit der Probe nach deren (partieller) Umsetzung sehr viel höher ist, handelt es sich bei der danach gemessenen Leitfähigkeit vermutlich im wesentlichen um die Leitfähigkeit der neu gebildeten Phase(n). Der Leitfähigkeitsbeitrag des Bismutferrats fällt dann bei den temperaturabhängigen Messungen kaum mehr ins Gewicht, so dass die an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bestimmte Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit der neu gebildeten Phase(n) entspricht.

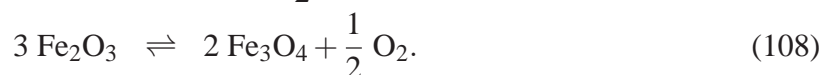
Zur Beschreibung möglicher Reaktionen des Bismutferrats ist zunächst die Zersetzung dieses ternären Oxids in Eisen- und Bismutoxid gemäß der Bildungsreaktion



zu betrachten.



Anschließend könnte eines der Oxide weiter reduziert werden:



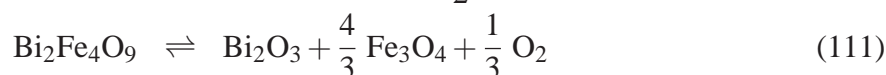
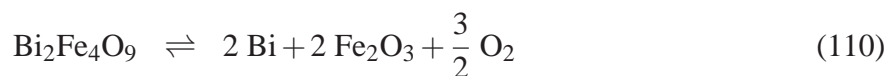
Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) kann weiter zum zweiwertigen Eisenoxid  $\text{FeO}$  reduziert werden:



Reaktionsgleichung	$\lg a(\text{O}_2)$		Anmerkung	Quelle
	$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$		
	−10,7	−8,9	Bi(s)	[Verkerk1980]
(107)	−11,2	−9,3	Bi(s)	[Milch1973]
	−8,1	−6,6	$\text{Bi}_2(\text{g})$	[Milch1973]
(108)	−11,8	−9,3		[Giddings1973]
(109)	−21,2	−18,1		[Bryant1969]

Tabelle 3: Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten der Reaktionen (107), (108) und (109) bei 700 °C und bei 800 °C

Die Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten für die Reaktionen (107), (108) und (109) aus verschiedenen Quellen sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Die dort aufgeführten Werte liegen allesamt deutlich unterhalb der Sauerstoffaktivität des verwendeten Stickstoffs ( $-4 < \lg a(\text{O}_2) < -3$ ). Unter diesen Bedingungen kann eine Reduktion der dreiwertigen Oxide von Bismut oder Eisen nahezu ausgeschlossen werden. Die Kombination der Gleichungen (107), (108) und (109) mit der Bildungsreaktion (106) liefert die Gesamtgleichgewichte:



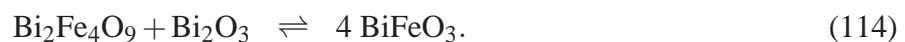
Zur Berechnung der dazugehörigen Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten wird die Gibbs-Bildungsenergie  $\Delta G_f$  von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  aus den Elementen benötigt, deren Wert bei  $-1723 \text{ kJ/mol}$  für

700 °C und bei  $-1647 \text{ kJ/mol}$  für 800 °C liegt [Phapale2008]. Damit lassen sich die in Tabelle 4 angegebenen Gibbs-Reaktionsenergien und Sauerstoffaktivitäten berechnen.

Reaktions- gleichung	$\lg a(\text{O}_2)$		$\Delta G$ in $\text{kJ/mol}$		Quelle
	$T = 700 \text{ °C}$	$T = 800 \text{ °C}$	$T = 700 \text{ °C}$	$T = 800 \text{ °C}$	
(110)	-20,9	-18,2	585	559	[Phapale2008]
(111)	-35,7	-31,5	333	323	[Milch1973]
	-37,8	-33,5	352	344	[Verkerk1980]
(112)	-30,5	-26,5	569	544	[Milch1973]
	-31,6	-27,5	588	564	[Verkerk1980]

Tabelle 4: Gibbs-Reaktionsenergien und Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten für die Reaktionen (110), (111) und (112) bei 700 °C und bei 800 °C (die benötigten Gibbs-Bildungsenergien für die beteiligten Eisenoxide stammen aus [Barin1995])

Diese Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten liegen dabei noch deutlich unter den Werten für die Reaktionen (107), (108) und (109) aus Tabelle 3. Dies liegt an der Stabilität des Bismutfer-rats, die sich auch daran erkennen lässt, dass die in Tabelle 5 stehenden Gibbs-Energien der Bildungsreaktion aus den Oxiden (Gleichung (106)) negativ sind. Da die Bildung von  $\text{BiFeO}_3$  bei der partiellen Zersetzung von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ebenfalls eine Rolle spielen kann, ist in Tabelle 5 ebenfalls die Bildungsenergie für  $\text{BiFeO}_3$  aus den Oxiden nach Gleichung (99) aufgeführt. Da-zu wurde  $\Delta G_f(\text{BiFeO}_3) = -512 \text{ kJ/mol}$  für 700 °C und  $\Delta G_f(\text{BiFeO}_3) = -485 \text{ kJ/mol}$  für 800 °C verwendet [Phapale2008]. Die Gibbs-Energien der nachfolgenden Zersetzungsreaktionen von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  mit gleichzeitiger  $\text{BiFeO}_3$ -Bildung sind ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt:



Die Oberflächenanalyse der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nach den Messungen mittels Rasterelektronen-mikroskopie (siehe Kapitel 4.5) zeigt einen erhöhten Eisenanteil auf der Kristalloberfläche. Da es unwahrscheinlich ist, dass die untersuchten Einkristalle einen signifikanten Überschuss an Eisenoxid enthalten, kann dieses nur nach Reaktion (106) durch Zersetzung von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ge-bildet worden sein. Da der Schmelzpunkt des gleichzeitig gebildeten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit 817 °C knapp oberhalb der Messtemperatur von 800 °C liegt, ist möglicherweise ein Teil des Bismutoxids durch Schmelzpunktniedrigung bei den hohen Temperaturen flüssig. Flüssiges  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist je-

doch sehr reaktiv und reagiert sowohl mit Platin als auch mit Keramik [Harwig1979], so dass das Bismutoxid mit der Zeit verdampfen oder mit den Platinelektroden oder Keramikteilen des Probenhalters reagieren kann. Eine derartige Reaktion wurde auch beim Sintern von  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ -Pulver in einem  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch beobachtet, wo eine Reaktion mit der als Unterlage verwendeten Platinfolie stattfand. Durch das so weiterreagierende Bismutoxid wird das Gleichgewicht der Gleichung (106) entsprechend weiter auf die Eduktseite verschoben und es befindet sich, wie bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  beobachtet, mehr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  an der Oberfläche des Bismutferrats.

Reaktionsgleichung	$\Delta G$ in kJ/mol		Quelle
	$T = 700\text{ °C}$	$T = 800\text{ °C}$	
(98)	−135	−132	[Milch1973]
	−154	−152	[Verkerk1980]
(106)	−265	−265	[Milch1973]
	−285	−286	[Verkerk1980]
(113)	130	134	[Phapale2008]
(114)	−4	2	[Milch1973]
	−19	−24	[Verkerk1980]

Tabelle 5: Gibbs-Reaktionsenergien für die Reaktionen (98), (106), (113) und (114) bei 700 °C und bei 800 °C (die benötigten Gibbs-Bildungsenergien für die beteiligten Eisenoxide stammen aus [Barin1995])

Die gegenüber der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  erhöhte Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  ist dann entweder auf das an der Oberfläche gebildete  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder das ebenfalls gebildete und möglicherweise partiell geschmolzene  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zurückzuführen. Dieckmann [Dieckmann1983] hat Ergebnisse mehrerer Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zusammengetragen, aus denen sich übereinstimmend ergibt, dass diese praktisch  $a(\text{O}_2)$ -unabhängig ist [Chang1972] [Tannhauser1962] [Wagner1936]. Für die aus [Chang1972] stammenden elektrischen Leitfähigkeiten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zwischen 950 und 1420 °C wurden für die Ausgleichsfunktion  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_a/(RT))$  die Werte  $\sigma_0 = 19,8 \cdot 10^3 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  und  $E_a = 114,32 \text{ kJ/mol}$  erhalten [Dieckmann1983]. Die sich damit ergebende spezifische Leitfähigkeit für 800 °C liegt mit  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})) \approx -1,8$  jedoch deutlich unterhalb der gemessenen Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ .

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  liegt bei 800 °C in der  $\delta$ -Phase vor [Harwig1978], deren Leitfähigkeit bei dieser Temperatur im Bereich von  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})) \approx 0,2$  liegt [Harwig1978A]. Auch wenn die Leitfähigkeit von flüssigem Bismutoxid der eben genannten Quelle zu Folge nur eine etwas höhere Leitfähigkeit als die  $\delta$ -Phase aufweist, ließe sich die Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  möglicherweise mit der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Bildung erklären. Allerdings besitzen die an der Probenoberfläche gebildeten Phasen im Vergleich zur Probe einen sehr geringen Querschnitt, so dass ihre spezifische Leitfähigkeit noch sehr viel höher sein müsste als die von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , um die beobachteten Leitfähigkeiten zu erklären. Die im Vergleich zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  erhöhte Leitfähigkeit ist daher wahrscheinlich auf die elektrische Leitung entlang der Phasengrenzen und nicht auf die Leitung innerhalb der an der Oberfläche gebildeten Phasen zurückzuführen. Das gebildete Gemisch aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und teilweise geschmolzenem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  besitzt dann eine wesentlich höhere spezifische elektrische Leitfähigkeit als die einzelnen Komponenten. Auch die Bildung anderer Bismut-Eisen-Oxide wie  $\text{BiFeO}_3$ , das zwischen 200 und 450 °C eine etwa 50 % höhere Leitfähigkeit als  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  besitzt [Poghossian1991], kann einen Beitrag zur Leitfähigkeitserhöhung leisten. Genauer zu den während der Messungen gebildeten Phasen findet sich in Kapitel 4.5.

Die leichten Unterschiede der für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bestimmten Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 14) können auf Änderungen der beteiligten Ladungsträger zurückgeführt werden. Daraus, dass sich bei den  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Messungen an  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  im Kapitel 4.4.2 ein Leitfähigkeitsminimum andeutet, lässt sich schließen, dass sowohl Elektronen  $e'$  als auch Löcher  $h^\bullet$  zur Gesamtleitfähigkeit beitragen. Mit sinkender Sauerstoffaktivität steigt der Leitfähigkeitsbeitrag der Elektronen und der der Löcher nimmt ab. Da, wie im Kapitel 4.2 beschrieben, Elektronen im Allgemeinen eine höhere Mobilität als Löcher aufweisen, ist ihre Aktivierungsenergie wahrscheinlich auch kleiner bzw. zumindest eine andere als die der Löcher. Damit lässt sich dann qualitativ erklären, dass für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  unter Stickstoffatmosphäre ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,5$ ) eine geringere Aktivierungsenergie als an Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ ) gemessen wurde.

#### 4.4.2 Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit

##### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$

In den Abbildungen 15 und 16 sind die Ergebnisse der sauerstoffaktivitätsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit für 800 °C und für 700 °C gezeigt, die aus Untersuchungen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  stammen. Die Leitfähigkeiten für 800 °C liegen dabei etwa eine Größenordnung über den für 700 °C bestimmten Werten. Die gezeigten Fehler der Leitfähigkeit bei 700 °C sind aber nur scheinbar größer, weil der abgebildete Wertebereich wegen des kleineren untersuchten  $a(\text{O}_2)$ -Bereiches ebenfalls kleiner ist. Die absoluten Fehler für  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}))$  liegen in beiden Messreihen bei etwa  $\pm 0,05$ .

Da über die Stabilität von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  in den zum Schluss bei 800 °C verwendeten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischungen im Vorfeld nichts bekannt war, wurden die  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Messungen bei

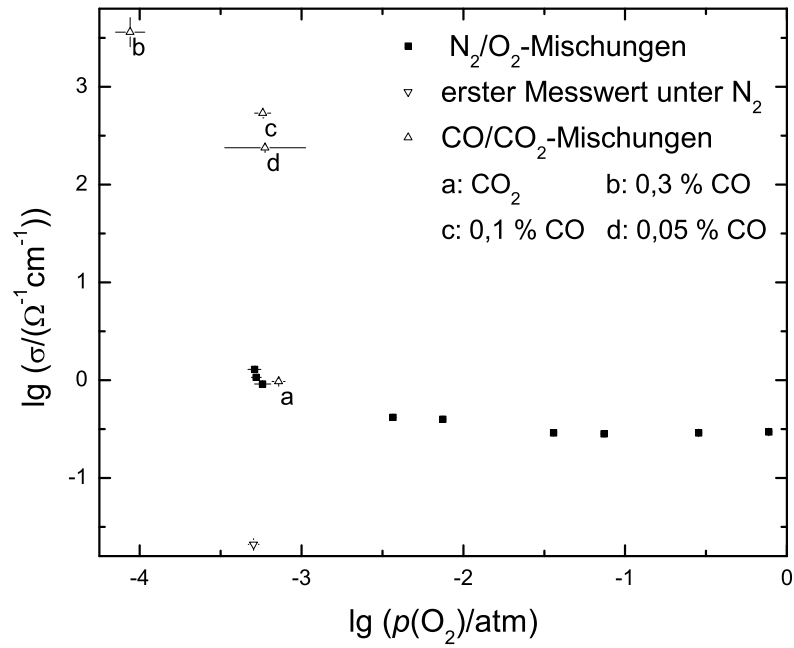


Abbildung 15: Ergebnisse der sauerstoffaktivitätsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei  $800\text{ °C}$  (Näheres zum ersten Messwert unter  $\text{N}_2$  steht im Kapitel 4.4 im Abschnitt zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ , der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

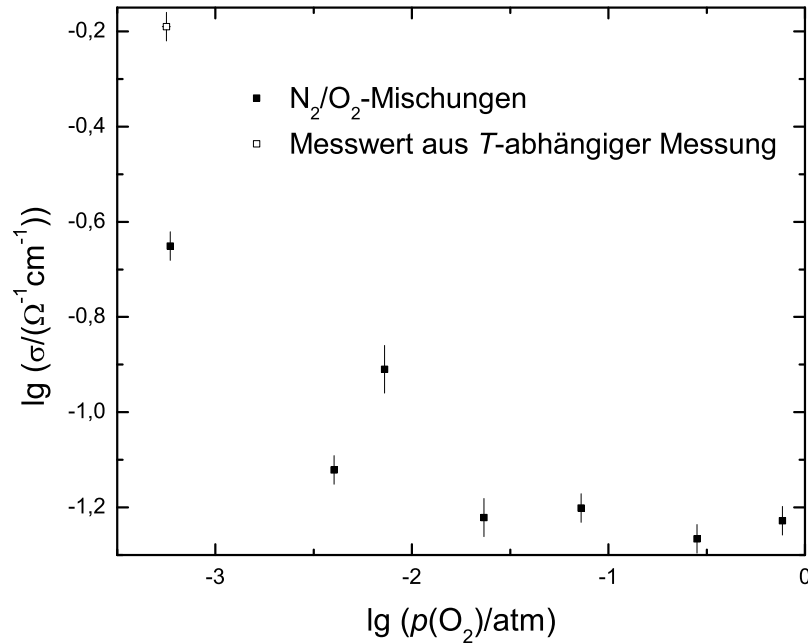


Abbildung 16: Ergebnisse der sauerstoffaktivitätsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei  $700\text{ °C}$  (der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung, der Messwert aus der  $T$ -abhängigen Messung entspricht dem in Abbildung 13 für  $700\text{ °C}$  gezeigten)

700 °C (Abbildung 16) direkt nach der Messreihe bei 800 °C mit N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Mischungen durchgeführt. In Abbildung 16 ist auch die unter Stickstoff für 700 °C bestimmte Leitfähigkeit aus Abbildung 13 gezeigt, die etwa dreimal so groß ist wie die Leitfähigkeit aus der  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Messung. Dieser Unterschied lässt wiederum auf mögliche Veränderungen der Probe während der durchgeführten Untersuchungen schließen. Der Messwert aus Abbildung 13 wurde daher für die Bestimmung der Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 700 °C nicht berücksichtigt.

Nach Abschluss der  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Messungen bei 700 °C wurde die Leitfähigkeit bei 800 °C in verschiedenen CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen gemessen. Die in Abbildung 15 eingetragenen  $p(\text{O}_2)$ -Werte der verschiedenen CO/CO<sub>2</sub>-Gemische wurden aus der Spannung der sich im Ofen befindlichen EMK-Zelle bestimmt. Eigentlich müssten diese Werte noch korrigiert werden, da die Proben temperatur  $T_{\text{Probe}}$  über der Temperatur  $T_{\text{EMK}}$  der Messsonde liegt. Mit den in Tabelle 6 angegebenen gemessenen Sauerstoffaktivitäten ergäben sich dann aber Sauerstoffpartialdrücke, die höher sind als der Wert für reines CO<sub>2</sub>. Auch ohne diese Korrektur sind die Werte noch deutlich höher als die theoretischen Sauerstoffaktivitäten der verwendeten Gasmischungen. Dies lässt sich mit in den verwendeten Gasen enthaltenem Restsauerstoff oder einem geringen Lufteintrag in den Ofen erklären, wodurch hier im Gegensatz zu den Messungen am Cobaltsilicat wegen der sehr geringen CO-Anteile (0,05 %) die gemessene Sauerstoffaktivität beeinflusst wird.

	$\dot{V}(\text{CO})$ in cm <sup>3</sup> /min	$\dot{V}(\text{CO}_2)$ in %	CO-Anteil in %	$\lg a(\text{O}_2) = \lg(p(\text{O}_2)/p^\ominus) = \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm})$		
				für $T_{\text{EMK}} = 733 \text{ °C}$		für $T_{\text{Probe}} = 800 \text{ °C}$
				gemessen	berechnet	berechnet
a	0	100	0	$-3,14 \pm 0,04$	-	-
d	0,1	199,9	0,05	$-3,23 \pm 0,25$	-13,58	-11,74
c	0,1	99,9	0,10	$-3,24 \pm 0,05$	-14,18	-12,34
b	0,3	99,7	0,30	$-4,06 \pm 0,09$	-15,13	-13,30

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen Sauerstoffaktivitäten mit den nach [Peters1959] berechneten Aktivitäten für die bei den Messungen an der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>a verwendeten CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen (die Indizes a, b, c und d beziehen sich auf Abbildung 15)

Es ist aber auch möglich, dass sich das verwendete CO/CO<sub>2</sub>-Gemisch bei der Messtemperatur von 800 °C nicht vollständig im Gleichgewicht befindet, es also nicht so stark reduzierend ist, wie es theoretisch zu erwarten wäre. Zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung wären Tem-

peraturen über 1050 °C nötig [Huebner1975] oder das Gasgemisch sollte vor dem Probenraum über eine erhitzte, katalytisch aktive Oberfläche geleitet werden, um so auch für Probertemperaturen ab 550 °C Gleichgewichtsbedingungen zu gewährleisten [Kimizuka1981]. Allerdings ist in der Praxis eine konstante Sauerstoffaktivität in einem sich nicht vollständig im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisch ausreichend.

Insgesamt lässt sich an den Abbildungen 15 und 16 erkennen, dass die Leitfähigkeit mit steigender Sauerstoffaktivität für beide Temperaturen bis etwa  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -1$  abnimmt und danach nahezu konstant ist. Zur Erklärung dieser Beobachtung werden zwei verschiedene Modelle in Betracht gezogen. Zum einen kann es sich um eine Kombination von Loch- und Elektronenleitung handeln, bei der beide Teilleitfähigkeiten sauerstoffaktivitätsabhängig sind:

$$\sigma = \sigma(\text{h}^\bullet) + \sigma(\text{e}') = \sigma(\text{h}^\bullet)_0 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{c}} + \sigma(\text{e}')_0 \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{c}}. \quad (115)$$

Nach diesem Modell würde bei niedrigem  $a(\text{O}_2)$  der Leitfähigkeitsbeitrag  $\sigma(\text{e}')$  dominieren, der dann mit steigendem  $a(\text{O}_2)$  abnimmt.  $\sigma(\text{h}^\bullet)$  wiederum wäre dann bei hohem  $a(\text{O}_2)$  der dominierende Leitfähigkeitsbeitrag, so dass es zwischen diesen beiden Extremen ein Minimum der elektrischen Leitfähigkeit gibt. Da die Beweglichkeit von Elektronen  $\text{e}'$  in der Regel größer ist als die von Löchern  $\text{h}^\bullet$ , muss die Lochkonzentration entsprechend höher sein, wenn die Leitfähigkeitsbeiträge von Löchern und Elektronen ähnlich sind [Gerthsen2006]. Das Leitfähigkeitsminimum entspricht dem Minimum der in Gleichung (115) stehenden Funktion, für das gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{da(\text{O}_2)} &= 0 \\ \frac{\sigma(\text{h}^\bullet)_0}{c} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{c}-1} - \frac{\sigma(\text{e}')_0}{c} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{c}-1} &= 0 \\ \sigma(\text{h}^\bullet)_0 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{c}} &= \sigma(\text{e}')_0 \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{c}} \\ \sigma(\text{h}^\bullet) &= \sigma(\text{e}'). \end{aligned} \quad (116)$$

Am Minimum, das bei  $a(\text{O}_2)_{\min} = \left( \frac{\sigma(\text{e}')_0}{\sigma(\text{h}^\bullet)_0} \right)^{\frac{c}{2}}$  und  $\sigma_{\min} = 2\sqrt{\sigma(\text{e}')_0 \cdot \sigma(\text{h}^\bullet)_0}$  liegt, sind die beiden Beiträge  $\sigma(\text{h}^\bullet)$  und  $\sigma(\text{e}')$  exakt gleich groß. Dazu muss die Konzentration der Defekt-elektronen  $\text{h}^\bullet$  größer sein als die der Elektronen  $\text{e}'$ , so dass erstere als Majoritätsdefekte in den entsprechenden Gleichgewichten und Bilanzen zu berücksichtigen sind (siehe Kapitel 4.2). Die hier gezeigten Leitfähigkeiten werden im Bereich  $-1 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  minimal. Die genauere Betrachtung der bei 800 °C gemessenen Leitfähigkeiten im Bereich  $-2,5 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$ , die in Abbildung 17 zu sehen ist, deutet in der Tat einen wenn auch geringen Wiederanstieg der Messwerte an.

Der gemessene Verlauf der Leitfähigkeiten könnte sich jedoch auch als Summe von  $\sigma(\text{e}')$  und einem konstanten Leitfähigkeitsbeitrag  $\sigma_0$  beschreiben lassen:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma(\text{e}') = \sigma_0 + \sigma(\text{e}')_0 \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{d}}. \quad (117)$$



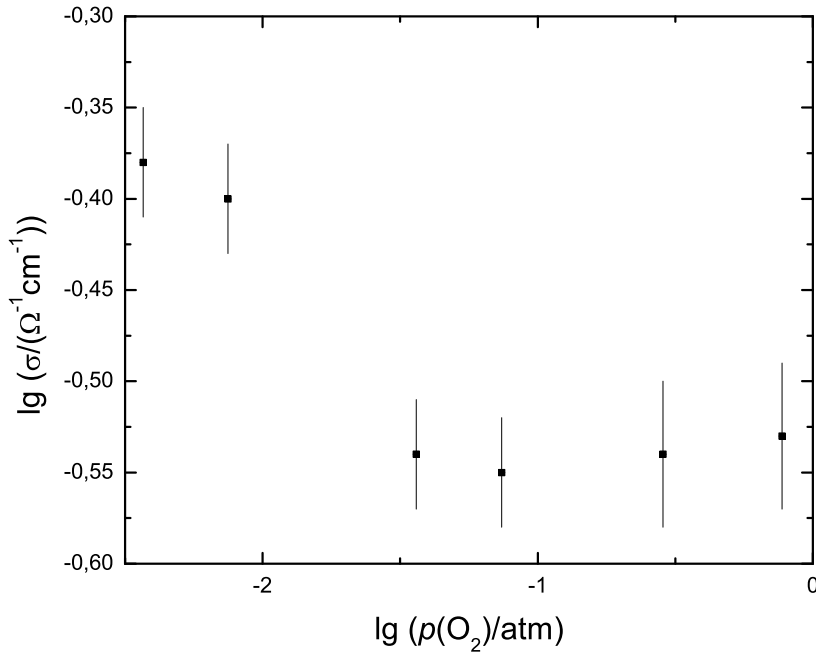


Abbildung 17: Vergrößerte Darstellung der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  bei  $800^\circ\text{C}$  aus Abbildung 15 (der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

Der Leitfähigkeitsbeitrag der Elektronen  $\sigma(e')$  nimmt dann mit steigender Sauerstoffaktivität ab, so dass bei hohem  $a(\text{O}_2)$  die gemessene Leitfähigkeit  $\sigma_0$  entspricht. Durch eine Regressionsrechnung ist es möglich, die in den Gleichungen (115) und (117) auftretenden Parameter zu bestimmen. Die Ergebnisse für die Messwerte bei  $800^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 18 und in Tabelle 7 gezeigt. Dabei wurden nur die Messwerte einbezogen, bei denen die Sauerstoffaktivität über Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen eingestellt wurde, da bei der Verwendung von  $\text{CO-CO}_2$ -Mischungen die Leitfähigkeit irreversibel anstieg (vergleiche Abbildung 15). Zusätzlich wurden die Ausgleichsfunktionen der Gleichungen (115) und (117) nur an die Messwerte mit  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > -3$  angepasst.

Für das Modell 2 (Gleichung (117)) unterscheiden sich die Parameter der beiden Anpassungen nur wenig, allerdings ist der Wert für  $d$  mit etwa 1,2 relativ klein, woraus eine stärkere  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit resultiert, als sie aus den Defektgleichgewichten in Kapitel 4.2 zu erwarten ist. Des Weiteren liegt der relative Fehler des Vorfaktors  $\sigma(e')_0$  in beiden Fällen bei über 100 %. Da außerdem, wie oben schon erwähnt, ein Wiederanstieg der Leitfähigkeiten bei hohen Sauerstoffaktivitäten mit diesem Modell unvereinbar ist, erscheint insgesamt das Modell 1 nach Gleichung (115) plausibler.

Für das Modell 1 ergibt sich ein eindeutig größerer Wert für den Parameter  $c$ , wenn nur die Messwerte der höheren Sauerstoffaktivitäten betrachtet werden ( $c = 3,8$  statt  $c = 2,6$ ). Das kann daran liegen, dass bei  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < -3$  eine partielle Zersetzung des Bismutferrats einsetzt (siehe Kapitel 4.5), so dass die Leitfähigkeitsänderung dann nicht mehr nur auf der Gleichgewichtsverschiebung einer Defektreaktion beruht sondern zusätzlich auf der Bildung weiterer



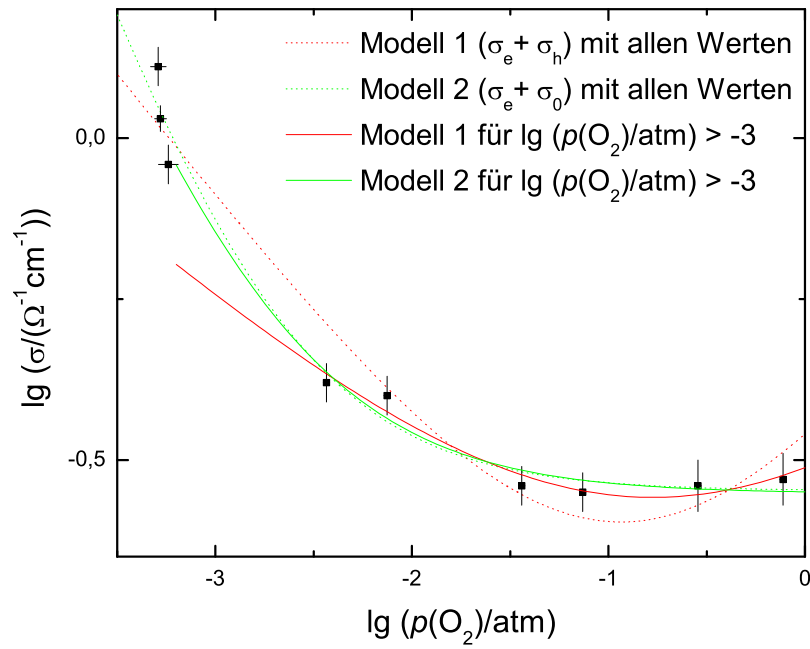


Abbildung 18: Auswertung der  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bismutferrat (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ ) bei  $800^\circ\text{C}$  nach Gleichung (115) (Modell 1) und nach Gleichung (117) (Modell 2) (der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

Modell 1	alle Werte	Werte mit $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > -3$
$\sigma(\text{h}^\bullet)_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,29 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,03$
$\sigma(\text{e}')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,055 \pm 0,013$	$0,086 \pm 0,012$
$c$	$2,58 \pm 0,24$	$3,79 \pm 0,44$
Modell 2		
$\sigma(\text{e}')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,0011 \pm 0,0012$	$0,0017 \pm 0,0043$
$\sigma_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,283 \pm 0,017$	$0,281 \pm 0,019$
$d$	$1,14 \pm 0,18$	$1,25 \pm 0,69$

Tabelle 7: Parameter für die in Abbildung 18 gezeigten Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (115) (Modell 1) und (117) (Modell 2) für die elektrische Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei  $800^\circ\text{C}$

Phasen. Letzteres könnte dann zu einem wesentlich stärkeren Leitfähigkeitsanstieg führen, woraus dann der kleinere Wert für  $c$  resultiert.

Die analog ausgewerteten Ergebnisse für die Bismutferritprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei 700 °C sind in Abbildung 19 und in der Tabelle 8 dargestellt. Die Ergebnisse sind konsistent mit denen für

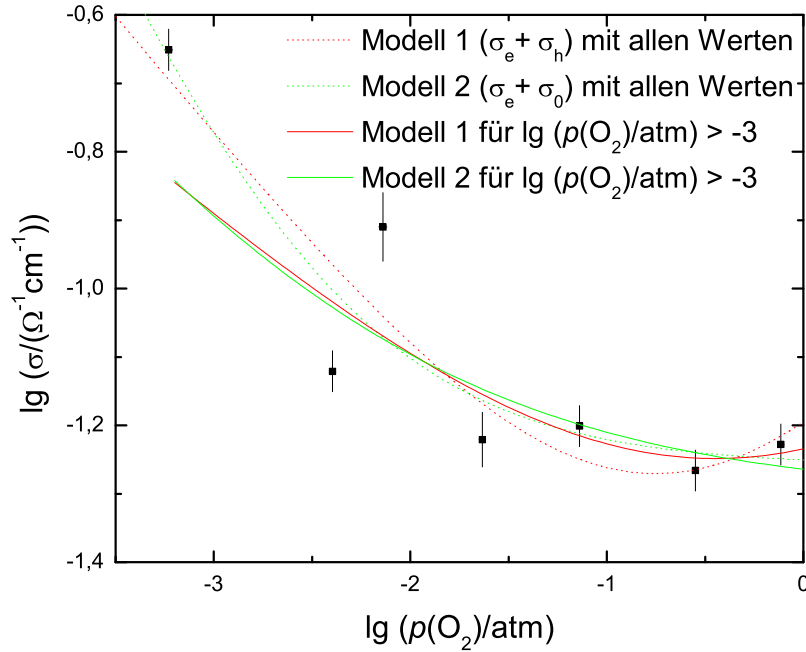


Abbildung 19: Auswertung der  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bismutferrit (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ ) bei 700 °C nach Gleichung (115) (Modell 1) und nach Gleichung (117) (Modell 2) (der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

800 °C, wobei die relativen Fehler etwas größer ausfallen. Insgesamt passt auch bei 700 °C das Modell nach Gleichung (115) besser, da zum einen die relativen Fehler der einzelnen Parameter kleiner sind und zum anderen ist auch hier ein leichter Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei hohen Sauerstoffaktivitäten zu beobachten.

### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$

Zur genaueren Klärung, ob die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität ein Minimum durchläuft oder ob es einen konstanten  $a(\text{O}_2)$ -unabhängigen Leitfähigkeitsbeitrag gibt, wurden mehr Messwerte im Bereich  $-2 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  aufgenommen. In Tabelle 9 findet sich eine Übersicht über die gemessenen Sauerstoffaktivitäten der verwendeten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischungen. Da für die Messungen an der zweiten Bismutferritprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  frühzeitige Veränderungen des untersuchten Kristalls, wie sie bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  stattgefunden haben, vermieden werden sollten, wurden  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischungen erst zum Schluss eingesetzt. Wie der Tabelle 9 zu entnehmen ist, führt die Gasmischung mit 0,05 % CO zu einer geringeren Sauerstoffaktivität als die mit 0,1 % CO. Da der kleinstmögliche einstellbare Gasfluss bei  $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$  liegt, wurde entsprechend für die erste Mischung der Gesamtgasfluss verdoppelt, wodurch wie-

Modell 1	alle Werte	Werte mit $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > -3$
$\sigma(\text{h}^\bullet)_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,049 \pm 0,021$	$0,036 \pm 0,034$
$\sigma(\text{e}')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,015 \pm 0,007$	$0,022 \pm 0,020$
$c$	$2,9 \pm 0,7$	$4,0 \pm 3,0$
Modell 2		
$\sigma(\text{e}')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,0011 \pm 0,0022$	$0,005 \pm 0,026$
$\sigma_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,055 \pm 0,011$	$0,05 \pm 0,04$
$d$	$1,5 \pm 0,7$	$2,4 \pm 5,6$

Tabelle 8: Parameter für die in Abbildung 19 gezeigten Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (115) (Modell 1) und (117) (Modell 2) für die elektrische Leitfähigkeit der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>a bei 700 °C

derum die mit der Sauerstoffsonde gemessene Sauerstoffaktivität beeinflusst wird, weil diese auch vom Gesamtfluss abhängt [Fischer1975].

Durch den oben schon erwähnten Lufteintrag in die Apparatur bei den Messungen an der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b liegt der für Stickstoff an der internen EMK-Zelle gemessene Sauerstoffpartialdruck genau wie bei der temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessung bei  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) \approx -2,5$  statt im Bereich  $-4 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < -3$ . Die Sauerstoffaktivitätsmessung mit einer am Gasauslass des Ofens angebrachten externen Sauerstoffsonde lag ebenfalls im Bereich dieses zu hohen Werts für Stickstoff. Die interne EMK-Zelle wird mit Luft gespült, um einen konstanten Sauerstoffgehalt auf der Referenzseite der dotierten Zirkondioxidkeramik zu gewährleisten, da nur so überhaupt aus der sich einstellenden Spannung auf den Sauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre geschlossen werden kann. Nach dem Abstellen dieses Luftstroms ergab sich an der externen Sauerstoffsonde ein den obigen Erwartungen entsprechender Wert für die Sauerstoffaktivität in Stickstoff. Da der Lufteinlass somit direkt an der internen Sauerstoffsonde erfolgte, wird die Sauerstoffaktivität nur lokal an dieser Sonde beeinflusst. An der externen Sauerstoffsonde hat sich der eintretende Luftstrom mit dem eingestellten Gasstrom vermischt, so dass die dort gemessene Sauerstoffaktivität der tatsächlichen Aktivität der Ofenatmosphäre entspricht. Für die folgenden Auswertungen werden daher nur die an der externen Sonde gemessenen Aktivitäten verwendet.

Die Ergebnisse der  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Leitfähigkeitsmessungen an der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b bei 800 °C sind in Abbildung 20 dargestellt. Die im Bereich  $-1 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  vergrößerte

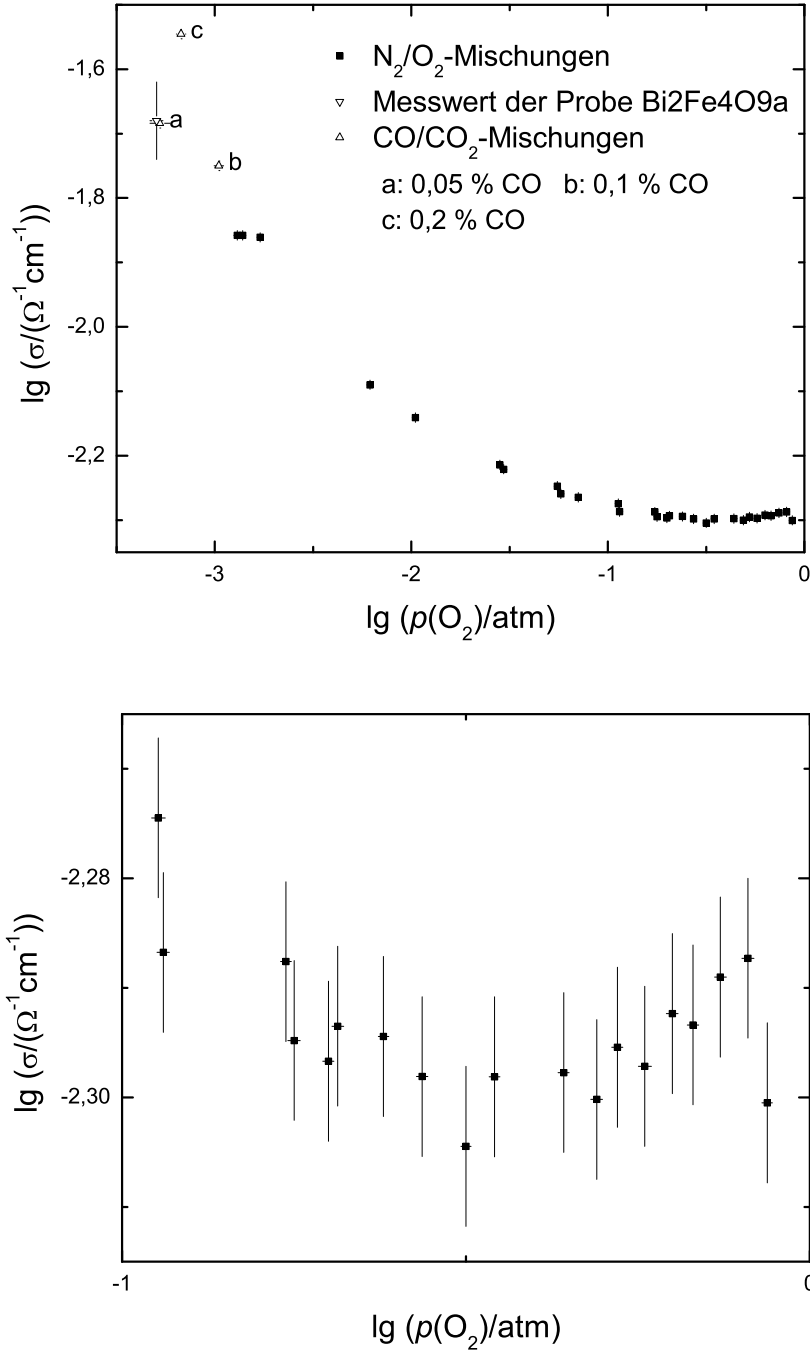


Abbildung 20: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (unten sind die Werte in einer vergrößerten Darstellung gezeigt, die Indizes a,b und c bezeichnen die  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischungen aus Tabelle 9, der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

	$\dot{V}(\text{CO})$	$\dot{V}(\text{CO}_2)$	CO-Anteil	$\lg a(\text{O}_2) = \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm})$
	in $\text{cm}^3/\text{min}$		in %	$T_{\text{EMK}} \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$
a	0,1	199,9	0,05	$-3,28 \pm 0,06$
b	0,1	99,9	0,1	$-2,98 \pm 0,02$
c	0,2	99,8	0,3	$-3,17 \pm 0,03$
	0,4	99,6	0,4	$-3,90 \pm 0,11$

Tabelle 9: Bei einer Probertemperatur von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  an der externen Sauerstoffsonde (EMK-Zelle) gemessene Sauerstoffaktivitäten für die bei den Messungen an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  verwendeten CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen (die Indizes a, b und c beziehen sich auf Abbildung 20)

Darstellung der Messwerte zeigt, dass die Leitfähigkeit bei hohen Sauerstoffaktivitäten wieder ansteigt, so dass das Modell 2 nach Gleichung (117) zur Beschreibung der Messwerte ausscheidet. Eine testweise Auswertung nach diesem Modell führte zu ähnlichen Werten für  $d$ , wie sie in den Tabellen 7 und 8 stehen. Der Wiederanstieg der Leitfähigkeit in Abbildung 20 liegt zwar innerhalb der dort gezeigten Fehler, allerdings berechnet sich der Gesamtfehler nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung. Entsprechend zeigt sich der Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei der Betrachtung der reinen Widerstandswerte deutlicher.

Die in Abbildung 20 gezeigten Daten für verschiedene CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen passen zu den Messwerten der N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Mischungen, so dass diese mit zur Auswertung herangezogen werden, auch wenn die Zersetzung des Bismutferrats bei diesen Bedingungen möglicherweise schon begonnen hat. Der ebenfalls dargestellte erste Messwert für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  unter Stickstoff bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  passt hervorragend zu den Ergebnissen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ . Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass sich die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nach Aufnahme dieses ersten Messwerts teilweise zersetzt hat.

Die Analyse nach Gleichung (115) wurde einmal mit allen Messwerten, einmal ohne die Werte der CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen und je einmal mit den Messwerten aus den Sauerstoffpartialdruckbereichen  $-2,5 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  und  $-1 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen insgesamt vier Regressionsrechnungen sind Abbildung 21 und Tabelle 10 zu entnehmen.

Wie schon bei den weiter oben aufgeführten Messungen an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  (Abbildungen 18 und 19) passt keine der gezeigten Ausgleichsfunktionen zu allen Messwerten. Da wahrscheinlich bei den verwendeten CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen, die im Bereich  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) \approx -3$  liegen, die irreversible Veränderung des Kristalls schon begonnen hat, ist es sinnvoll, diese Werte

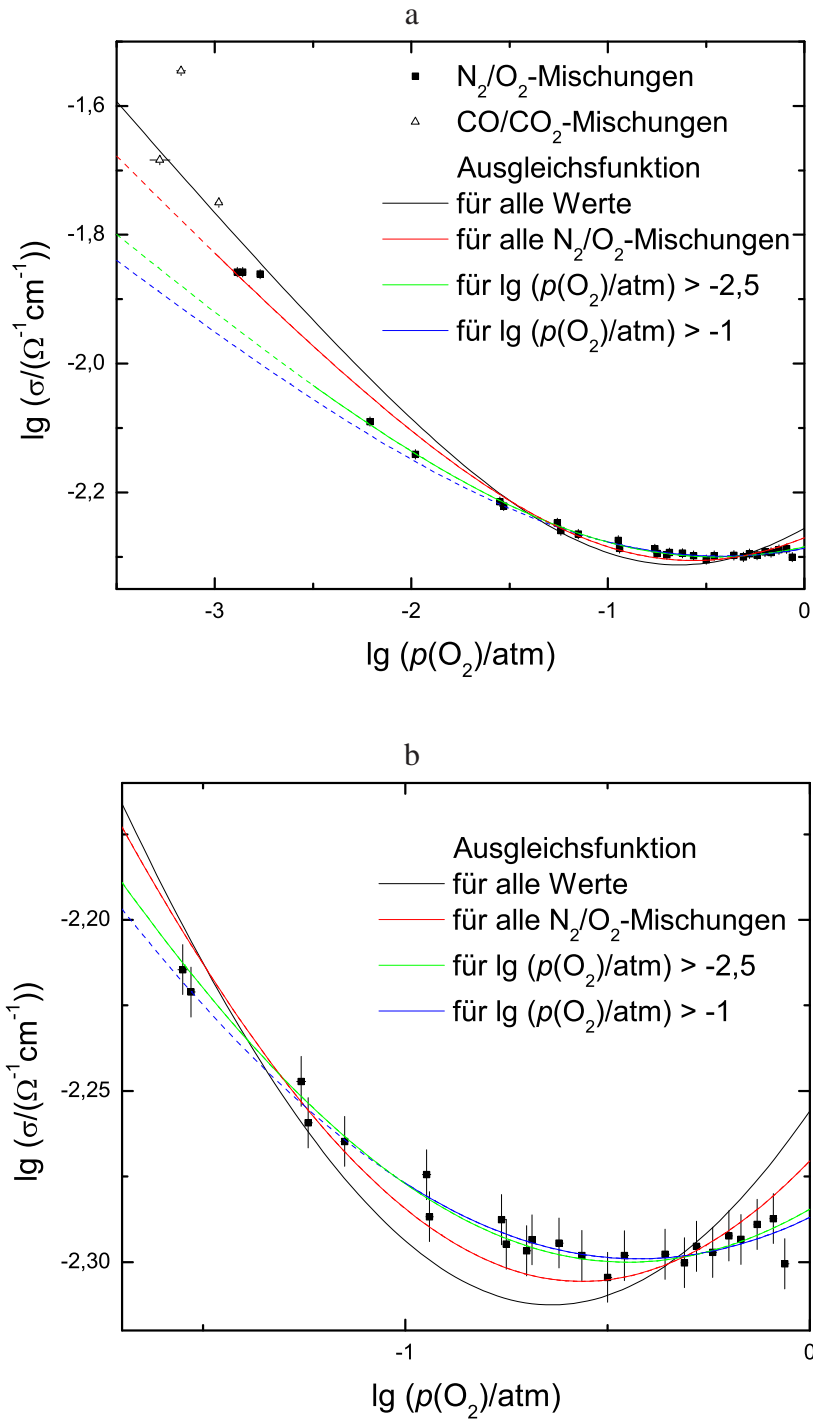


Abbildung 21: Ergebnisse der Regressionsrechnung nach Gleichung (115) für die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bei  $800\text{ °C}$  (in b ist eine vergrößerte Darstellung gezeigt, der Fehler der Leitfähigkeit berechnet sich nach Gleichung (75) aus dem Fehler der Geometrie und dem Fehler der Widerstandsmessung)

	alle Werte	alle N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Mischungen
$\sigma(h^\bullet)_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,0041 \pm 0,0030$	$0,0037 \pm 0,0002$
$\sigma(e')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,0014 \pm 0,0002$	$0,00165 \pm 0,00007$
$c$	$2,82 \pm 0,12$	$3,18 \pm 0,08$
<div> <div>Werte mit <math>\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) &gt; -2,5</math></div> <div>Werte mit <math>\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) &gt; -1</math></div> </div>		
$\sigma(h^\bullet)_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,00328 \pm 0,00006$	$0,0032 \pm 0,0002$
$\sigma(e')_0$ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,00191 \pm 0,00004$	$0,00198 \pm 0,00009$
$c$	$3,86 \pm 0,07$	$4,12 \pm 0,47$

Tabelle 10: Parameter für die in Abbildung 21 gezeigten Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (115) für die elektrische Leitfähigkeit der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b bei 800 °C

nicht mit zur Auswertung zu verwenden. An Hand der im Bereich des Leitfähigkeitsminimums vergrößerten Darstellung der Messwerte mit den verschiedenen Ausgleichsfunktionen in Abbildung 21 b ist erkennbar, dass das Minimum der in schwarz gezeichneten Kurve für alle Werte deutlich von dem der Messwerte abweicht. Das Minimum der in rot gezeichneten Ausgleichsfunktion für alle Messwerte, bei denen die Sauerstoffaktivität über Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen eingestellt wurde, liegt ebenfalls links vom Minimum der Messwerte. Das spricht dafür, dass bei den niedrigsten mit N<sub>2</sub> eingestellten Sauerstoffaktivitäten die Zersetzung von Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> begonnen hat.

Die in grün und blau gezeichneten Graphen der Ausgleichsfunktionen für  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > -2,5$  bzw.  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > -1$  zeigen in beiden Auswertungen jeweils einen sehr ähnlichen Verlauf und beschreiben das Leitfähigkeitsminimum am besten. Das Minimum selbst liegt in beiden Fällen bei  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) \approx -0,5$ . Da sich bei Verwendung der Daten bis  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -2,5$  kein großer Unterschied der einzelnen Parameter ergibt, lässt sich festhalten, dass im Bereich  $-2,5 < \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) < 0$  die Messwerte gut durch das Modell nach Gleichung (115) beschrieben werden.

Das Ergebnis für  $c$  aus den in den Abbildungen 21 in grün bzw. in blau gezeigten Ausgleichsfunktionen liegt bei 3,86 und 4,12. Zur Erklärung dieser Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit eignen sich also Defektgleichgewichte, deren theoretische  $c$ -Werte etwa bei 4 liegen. Von den in dieser Arbeit im Kapitel 4.2 betrachteten Defektgleichgewichten eignen sich folglich die in Gleichung (87) und (99) formulierten Ansätze am besten zur Erklärung der experimentell gefundenen  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Bismutferrat. Der sich aus



diesen Gleichgewichten ergebende Wert beträgt  $c = 4$ , allerdings muss dazu in beiden Fällen angenommen werden, dass die Kationenleerstellenkonzentrationen unabhängig von  $a(\text{O}_2)$  sind. Für alle anderen Gleichgewichte ergeben sich größere Werte für  $c$ .

#### 4.4.3 Anisotropiebetrachtung der Leitfähigkeit

Die experimentell bestimmte Leitfähigkeit setzt sich gemäß Gleichung (73) aus den Leitfähigkeiten entlang der Hauptkristallachsen  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  und  $\sigma_c$  zusammen. Da wegen der Gleichverteilung der Defektkonzentration im Kristall für  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  und  $\sigma_c$  die gleiche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit zu erwarten ist, lässt sich mit der Anisotropie nicht erklären, dass die experimentell gefundene  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit stärker ist als die aus den Defektgleichgewichten zu erwartende. Die Leitfähigkeit von Bismutferrat wurde senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls parallel zur Winkelhalbierenden zwischen  $a$ - und  $b$ -Achse gemessen. Daher gilt  $\gamma = 90^\circ$  und  $\alpha = \beta = 45^\circ$ , woraus nach Gleichung (73)  $\sigma_{\text{exp}} = 1/2(\sigma_a + \sigma_b)$  folgt. Die gemessene Leitfähigkeit entspricht hier also dem arithmetischen Mittel der Leitfähigkeiten entlang der  $a$ - und der  $b$ -Achse des Bismutferrats.

#### 4.4.4 Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 700 °C und bei 800 °C

Zusätzlich zur  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit unter Gleichgewichtsbedingungen können aus der Leitfähigkeitsänderung nach einem schnellen Wechsel der Gasatmosphäre Informationen über die mikroskopischen Prozesse zur Neueinstellung des Defektgleichgewichts gewonnen werden. Für den Fall, dass die Diffusion im Kristall geschwindigkeitslimitierend ist, lassen sich aus den durchgeführten Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten chemische Diffusionskoeffizienten bestimmen. Die Diffusion findet dabei senkrecht zur Achse der Leitfähigkeitsmessung statt (siehe Abbildung 4), so dass bei den untersuchten Bismutferratproben die Diffusion entlang der  $c$ -Achse und im  $45^\circ$ -Winkel zwischen  $a$ - und  $b$ -Achse stattfindet. Die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten entsprechen nach Gleichung (49)  $\tilde{D}_c$  und  $1/2(\tilde{D}_a + \tilde{D}_b)$ . Wie für Cobaltsilicat im Kapitel 5.5.3 genauer beschrieben wird, war es nicht möglich aus einem Leitfähigkeitsrelaxationsexperiment zwei anisotrope Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Daher wird die Änderung der Leitfähigkeit gemäß Gleichung (24) mit einem effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Die Anpassung der Funktion an die Messwerte mit dem Programm Mathematica erfolgte einmal mit und einmal ohne den Parameter  $t_0$ .

#### Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b

Die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b bei 800 °C sind in Abbildung 22 gezeigt. Insgesamt stimmen die chemischen Diffusionskoeffizienten aus allen Experimenten befriedigend überein, so dass der Relaxationsprozess für Oxidation und Reduktion als diffusionskontrolliert angesehen werden kann. Der Mittelwert der in Abbildung 22

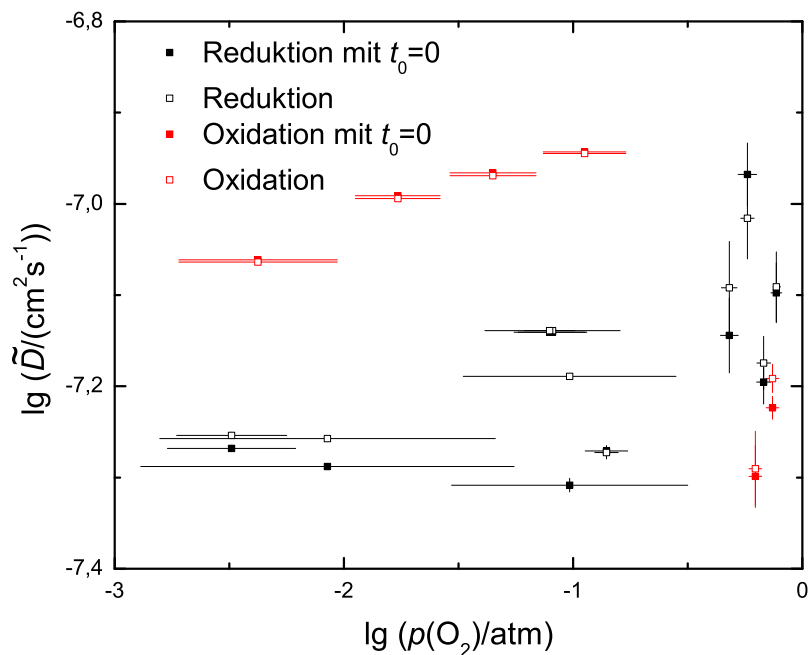


Abbildung 22: Chemische Diffusionskoeffizienten in Bismutferrat (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ ) bei  $800\text{ °C}$  (die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung)

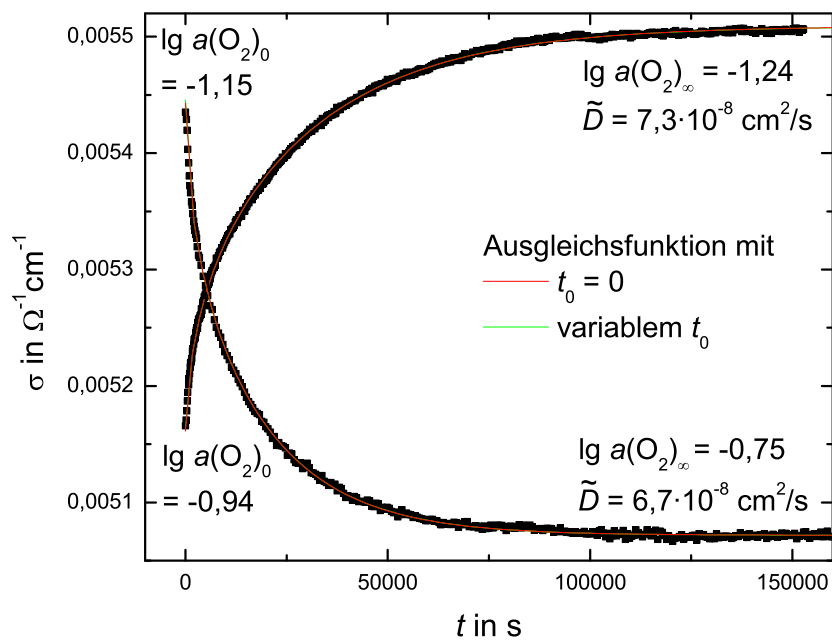


Abbildung 23: Leitfähigkeitsänderung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bei  $800\text{ °C}$  nach einem Gaswechsel mit Erhöhung und Erniedrigung der Sauerstoffaktivität und die dazugehörigen Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (24)

gezeigten effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten liegt bei  $\tilde{D} = (7,5 \pm 2,3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Regressionsrechnungen ohne den Parameter  $t_0$ . Passt man den Parameter  $t_0$  mit an, so ist der sich ergebende mittlere Diffusionskoeffizient mit  $\tilde{D} = (7,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  praktisch identisch. Entsprechend sind die Unterschiede zwischen beiden berechneten Diffusionskoeffizienten (leere und ausgefüllte Symbole) in Abbildung 22 sehr gering und viele Werte für  $t_0$  liegen unter einer Minute (siehe auch Tabelle 26 im Anhang). Exemplarisch sind die Leitfähigkeitsänderungen bei einem Gaswechsel in Richtung höherer und niedrigerer Sauerstoffaktivität in Abbildung 23 gegenübergestellt. Dabei handelt es sich um die Gaswechsel 01 und 09 aus Tabelle 26 im Anhang und es ist gut zu erkennen, dass die Ausgleichsfunktionen mit und ohne den Parameter  $t_0$  praktisch identisch sind und dass die chemischen Diffusionskoeffizienten für Oxidation und Reduktion gut übereinstimmen.

### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$

Da mit der ersten Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  ebenfalls sauerstoffaktivitätsabhängige Leitfähigkeitsmessungen bei 700 °C und bei 800 °C durchgeführt wurden, können auch für diese Probe chemische Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 und in Tabelle 25 im Anhang gezeigt. Die sich teilweise ergebenden sehr hohen Werte für den Parameter  $t_0$

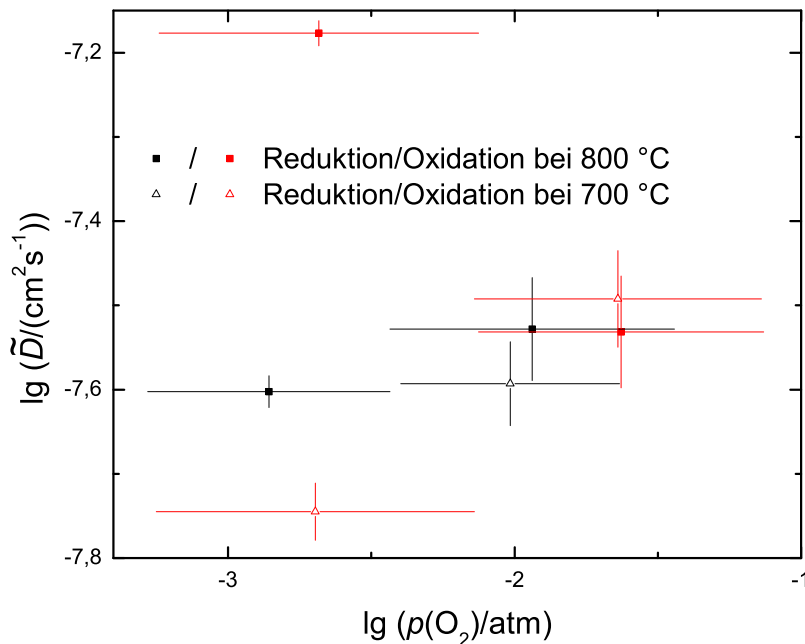


Abbildung 24: Chemische Diffusionskoeffizienten in Bismutferrat (Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ ) bei 700 °C und bei 800 °C für  $t_0 = 0$  (die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung)

sind vermutlich auf die relativ große Streuung der gemessenen Leitfähigkeiten zurückzuführen, die bei den zwei exemplarischen, in Abbildung 25 gezeigten Relaxationsexperimenten für 800 °C gut zu erkennen ist. Daher sind in Abbildung 24 nur die Diffusionskoeffizienten gezeigt, die sich für den Fall  $t_0 = 0$  ergeben haben.

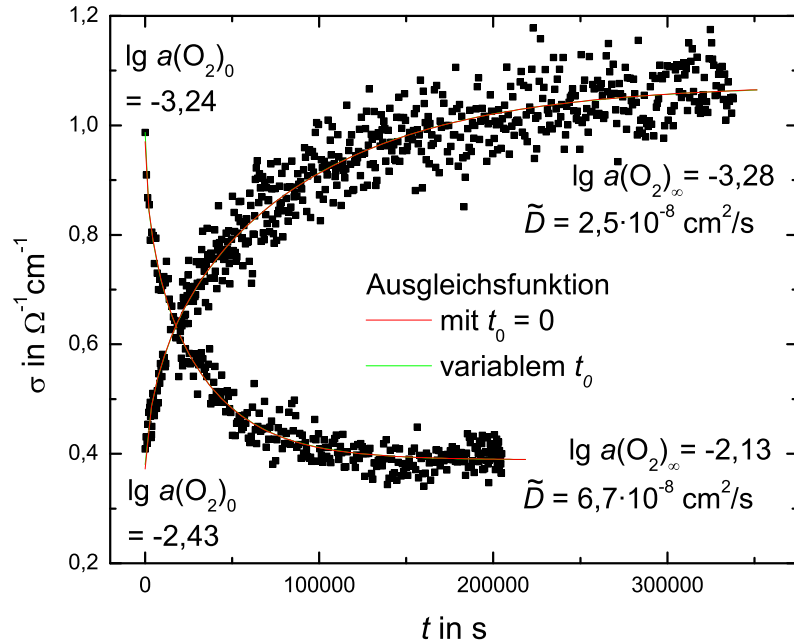


Abbildung 25: Leitfähigkeitsänderung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei  $800\text{ °C}$  nach einem Gaswechsel mit Erhöhung und Erniedrigung der Sauerstoffaktivität und die dazugehörigen Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (24)

Interessanterweise unterscheiden sich die für  $700\text{ °C}$  an der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bestimmten Diffusionskoeffizienten (leere Dreiecke in Abbildung 24) auf den ersten Blick kaum von denen bei  $800\text{ °C}$  (ausgefüllte Quadrate in Abbildung 24), da sich die Wertebereiche überlappen. Der Mittelwert des chemischen Diffusionskoeffizienten für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  liegt für  $700\text{ °C}$  bei  $\tilde{D} = (2,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  und für  $800\text{ °C}$  bei  $\tilde{D} = (4 \pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Erwartung, dass  $\tilde{D}$  mit der Temperatur steigt, ist somit für die Mittelwerte doch erfüllt. Insgesamt sind die für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bestimmten Diffusionskoeffizienten aber kleiner als die der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ . Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die partielle Zersetzung der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  zurückzuführen, die neben der insgesamt höheren Leitfähigkeit dann auch den Relaxationsprozess beeinflusst. Die Tatsache, dass sich die Zeit bis zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts für die beiden in Abbildung 25 gezeigten Experimente merklich unterscheidet, könnte auf eine mögliche Änderung der Probenoberflächen zwischen beiden Messungen zurückzuführen sein oder auf eine unterschiedliche Durchlässigkeit der an der Oberfläche gebildeten Phasen bei Sauerstoffeinbau (Oxidation) und -ausbau (Reduktion).

Die nur wenig kleineren Diffusionskoeffizienten bei  $700\text{ °C}$  für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  deuten auf eine kleine Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses hin, auch wenn ganz klar festzuhalten ist, dass mit den wenigen Relaxationsexperimenten für diese Probe und der relativ großen Streuung ihrer elektrischen Leitfähigkeit diese Schlussfolgerungen nicht sehr sicher sind. Zudem ist unklar, welche Spezies für die Gleichgewichtseinstellung und die Leitfähigkeit verantwortlich sind.

### 4.5 Analyse der untersuchten $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Einkristalle

In Abbildung 26 sind Fotos der Bismutferratprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  vor und nach den zuvor beschriebenen Experimenten gezeigt. Diese Probe wurde zuletzt einem  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch mit 0,3 %  $\text{CO}$



Abbildung 26: Fotos der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  vor (oben) und nach (unten) den Messungen

ausgesetzt (siehe Tabelle 6), wobei es zu einem irreversiblen Anstieg der Leitfähigkeit kam. Die Oberfläche der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ , die sich zum Schluss in einer  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischung mit 0,4 %  $\text{CO}$  befand (siehe Tabelle 9), ist in Abbildung 27 gezeigt. Auch bei dieser Probe kam es zum



Abbildung 27: Foto der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  nach den Messungen

Schluss zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit, der wahrscheinlich auf der Oberflächenleitung durch neu gebildete Phasen beruht. Beide Proben weisen nach den Messungen eine deutlich rauere Oberfläche mit einem rötlich-braunen Belag auf. Rasterelektronenmikroskop(REM)-Aufnahmen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  vor und nach den Messungen in Abbildung 31 bestätigen diese Zunahme der Rauigkeit. Zur weiteren Analyse der beiden untersuchten Bismutferratproben wurden neben den REM/EDX-Analysen Röntgenpulverdiffraktogramme zur Phasenanalyse aufgenommen. Dabei wurden je Probe drei Diffraktogramme aufgenommen: Eines von der Probenoberfläche direkt nach den Messungen, eines nach dem Abschleifen der an der Oberfläche gebildeten Phasen und eines von der abgeschliffenen und anschließend gemörserten Probe. Daraus, dass sich von den ungemörserten Proben sehr gut Pulverdiffraktogramme aufnehmen ließen, lässt sich schließen, dass die an der Oberfläche befindlichen Phasen polykristallin sind.

#### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$

In Abbildung 28 ist eine REM-Aufnahme der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nach den Messungen gezeigt. Im Bildausschnitt links ist der rötlich-braune Belag zu sehen, der in Abbildung 26 auf dem unteren Bild zu erkennen ist. Die EDX-Analyse des in Abbildung 28 gezeigten Bereichs der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  ergibt für das Stoffmengenverhältnis von  $\text{Fe}:\text{Bi}$  einen Wert von 3,6, was einen Verlust von Bismut bedeutet. Weitere Punktanalysen ergeben Werte zwischen 2,1 und 2,7, so dass



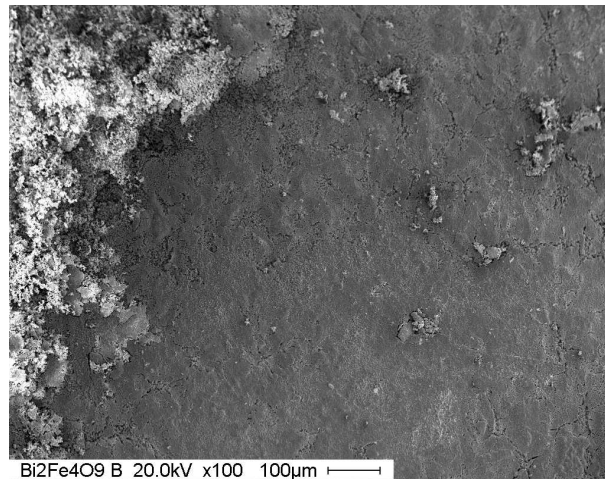


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nach den Messungen ( $\text{Fe}:\text{Bi} \approx 2,7$ , links ist der rötlich-braune Belag aus Abbildung 26 unten zu erkennen)

der Mittelwert aller EDX-Analysen bei 2,7 liegt. Diese Variation kann aber an der Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei der EDX-Analyse liegen. Die dabei detektierte Röntgenstrahlung stammt aus einem etwa  $1 \mu\text{m}^3$  großen tropfenförmigen Volumenelement, so dass die sichtbaren Ausscheidungen möglicherweise nur einen kleinen Teil des analysierten Volumens ausmachen. Bei der Untersuchung von unterschiedlichen Oberflächen können aber auch Streuvorgänge die Ergebnisse verfälschen und dadurch die Vergleichbarkeit erschweren.

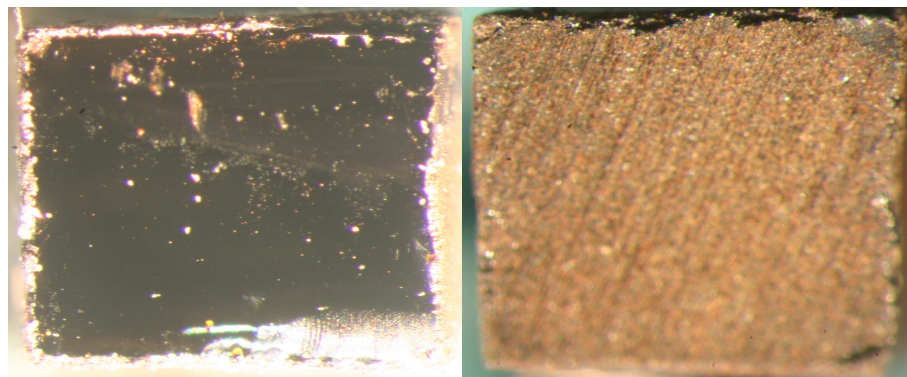


Abbildung 29: Querschnittsfläche der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  nach dem Durchbrechen (links) und nach dem anschließenden Anschleifen (rechts)

In Abbildung 29 ist die Querschnittsfläche der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  gezeigt und es ist zu erkennen, dass der Großteil des Kristalls unverändert ist und neu gebildete Phasen lediglich an der Oberfläche vorliegen. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, dass die gegenüber der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  erhöhte Leitfähigkeit auf Leitung entlang der Oberfläche zurückzuführen ist. Welche Phasen genau an der Oberfläche gebildet wurden, lässt sich aus den Röntgendiffraktogrammen ablesen, die in Abbildung 30 gezeigt sind.

Das Diffraktogramm von der Probenoberfläche direkt nach den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen temperatur- und sauerstoffaktivitätsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen (Abbildung 30 a) zeigt  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in einem Verhältnis von etwa 1:1, wodurch der Bismutverlust aus der EDX-Analyse bestätigt wird. Demnach hat sich  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  nach Gleichung (106)

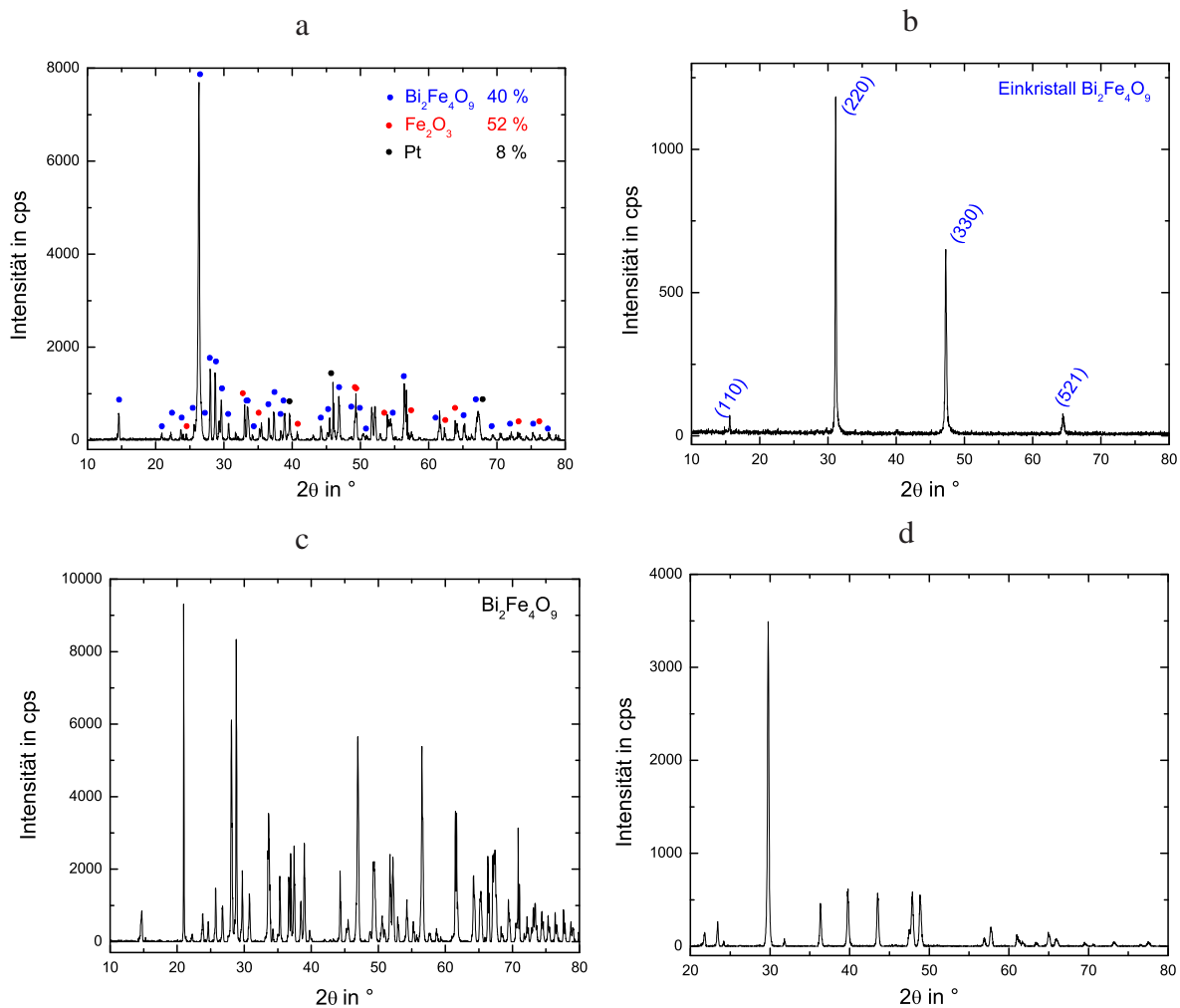


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ a nach den Messungen  
a: Probe direkt nach den Messungen (nicht markierte Reflexe gehören zur Knete),  
b: abgegriffene Probe,  
c: abgegriffene und gemörserte Probe,  
d: Diffraktogramm der zum Fixieren verwendeten Knete

in die Oxide zersetzt und ein Teil des Bismutoxids  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist vermutlich mit der Zeit verdampft bzw. hat mit Platinteilen des Probenhalters reagiert, da das Diffraktogramm ebenfalls einen Platinanteil von 8 % zeigt. Die EDX-Analyse zeigte keinen Hinweis auf Platin, so dass  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  möglicherweise nur an den Probenenden mit Platin reagiert hat, da sich dort die Platinelektroden und die Platinpaste zur Kontaktierung befinden. Die Probenoberfläche ist daher während der Messungen vermutlich von einer dünnen Schicht eines Komposits aus  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Platin bedeckt, woraus die gegenüber der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ b stark erhöhte Leitfähigkeit resultiert.

Das Diffraktogramm der abgegriffenen Probe in Abbildung 30 b zeigt nur einige der zu  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  gehörigen Reflexe, da nach dem Abschleifen wieder das ursprüngliche, einkristalline Bismutferrat vorliegt. Da das Diffraktogramm in Abbildung 30 a alle zu  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  gehörigen Pulverreflexe zeigt, muss dieses an der Probenoberfläche polykristallin vorgelegen haben. Das lässt sich damit erklären, dass die nach Gleichung (106) gebildeten Oxide wieder zu  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  reagieren können, das dann nicht einkristallin ist. Das Diffraktogramm der abgegriffenen und



gemörserten Probe in Abbildung 30 c bestätigt die Vermutung, dass der Großteil der Probe weiterhin dem Ursprungsmaterial entspricht. Der Vollständigkeit halber ist in Abbildung 30 d das Diffraktogramm der Knete gezeigt, mit der die Probe für die Röntgenmessungen fixiert wurde. Der Gesamtverlust an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  während der Messungen ist insgesamt gering, da sich nur eine dünne Schicht des Komposits aus Oxiden und Platin gebildet hat. Diese reicht aber offenbar aus, um die im Vergleich zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  deutlich höhere Leitfähigkeit zu bewirken.

### Probe $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$

EDX-Punktanalysen der in Abbildung 31 links gezeigten Probenoberfläche von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  vor der Messung ergeben für das Stoffmengenverhältnis von Fe:Bi vor den Messungen einen Wert von etwa 2, der sehr gut zur Summenformel  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  passt. Für die rechts gezeigte Probenoberfläche derselben Probe nach den Messungen ergibt sich hingegen ein Wert von etwa 1,5. Das bedeutet, dass sich hier im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  mehr Bismut als Eisen an der Probenoberfläche befindet.

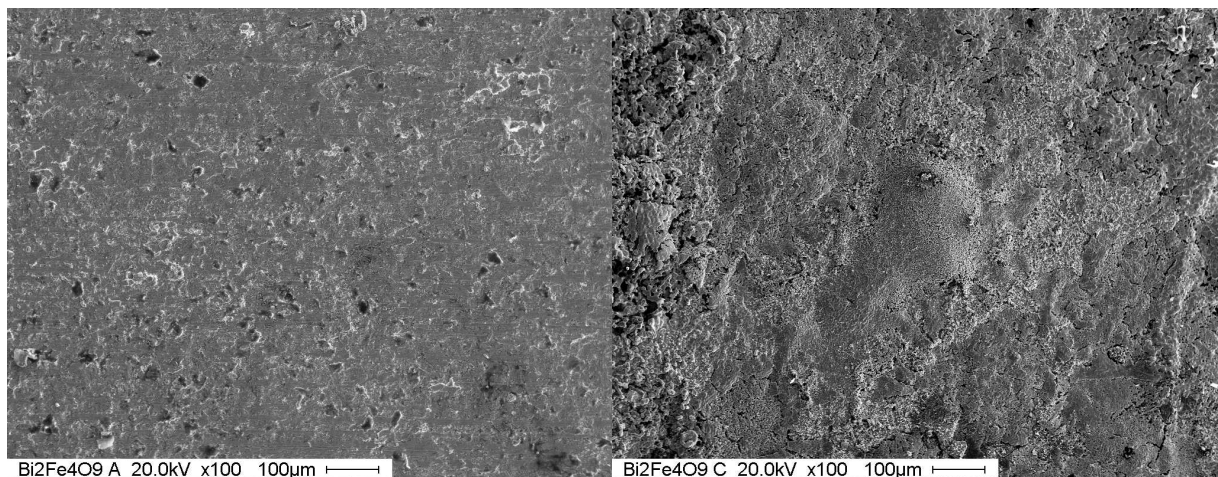


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  vor (links) und nach (rechts) den Messungen

In Abbildung 32 a ist der Probenquerschnitt der Probe nach den Messungen gezeigt und es lässt sich eindeutig erkennen, dass sich im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  ein weit größerer Teil der Probe zersetzt hat. Da die Leitfähigkeit der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  deutlich niedriger war als die der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ , lässt sich annehmen, dass die Probe vor der Verwendung von  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischungen als reines  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  vorlag. Andernfalls hätte sich sonst genau wie bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  eine erhöhte Leitfähigkeit durch die an der Oberfläche gebildeten Phasen ergeben müssen. Die in Abbildung 32 b gezeigten REM-Aufnahmen und das dazu gehörige Materialkontrastbild in Abbildung 32 c bestätigen die im Vergleich zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  weiter fortgeschrittene Zersetzung. Das liegt vermutlich daran, dass bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  bei  $800^\circ\text{C}$  zuletzt eine Gasmischung mit einem CO-Anteil von 0,4 % verwendet wurde, wohingegen der CO-Anteil bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  für die gleiche Temperatur nur bei 0,3 % lag (siehe Tabelle 6 und 9). Zwar wurde für die Gasmischung mit 0,3 % CO eine etwas kleinere Sauerstoffaktivität gemessen ( $\lg a(\text{O}_2) = -4,1$  für 0,3 % CO gegenüber  $\lg a(\text{O}_2) = -3,9$  für 0,4 % CO).

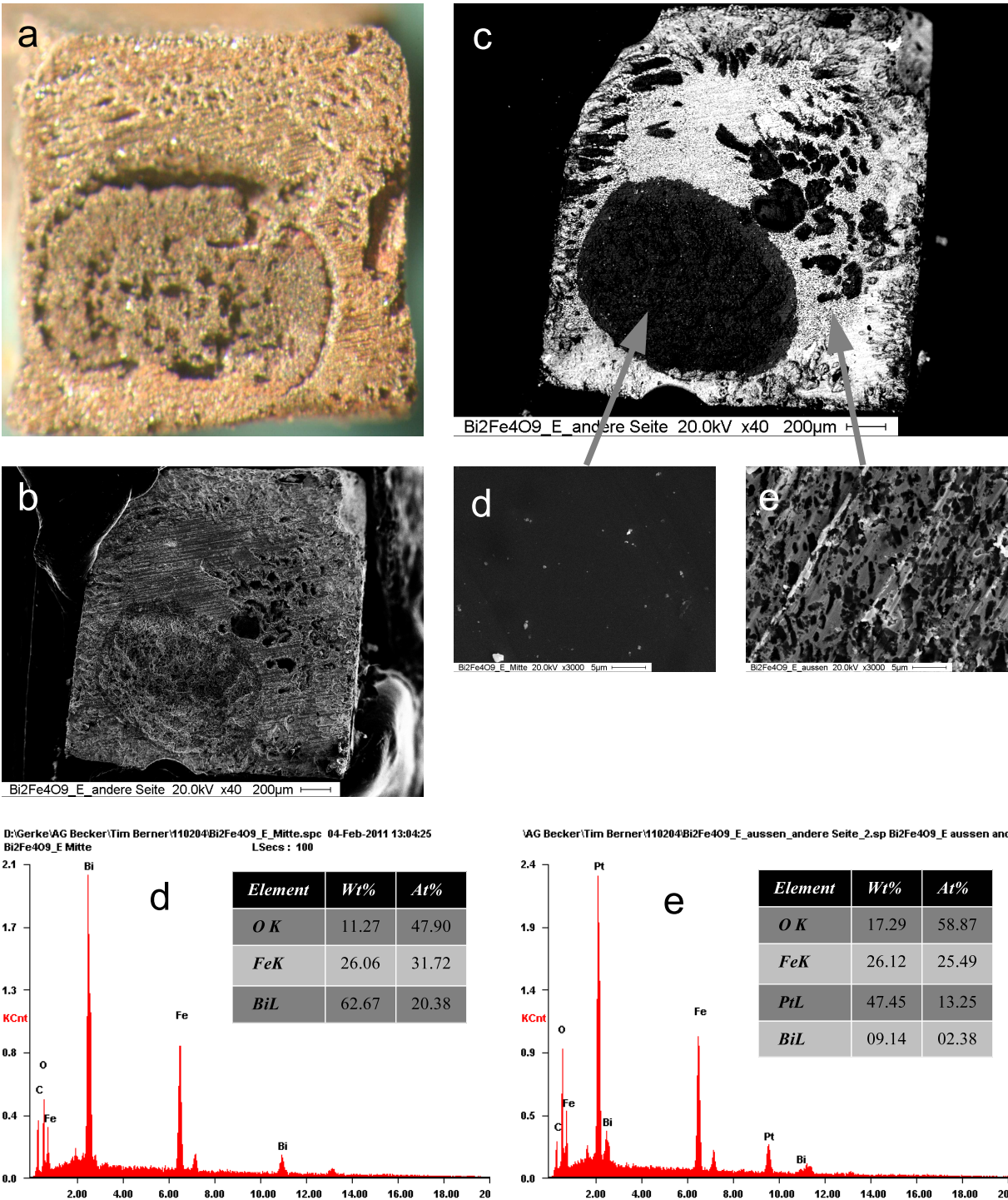


Abbildung 32: Analyse der Querschnittsfläche der Probe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b nach den Messungen

- a: Foto der geschliffenen Bruchkante,
- b: REM-Aufnahme der Querschnittsfläche,
- c: Materialkontrastbild der Querschnittsfläche,
- d und e: REM-Aufnahmen (3000-fache Vergrößerung) mit dazugehöriger EDX-Analyse des inneren (d) und des äußeren (e) Probenquerschnitts



Das kann jedoch auf den geringen Lufteintrag in den Ofen bei der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  zurückzuführen sein. Die effektive Sauerstoffaktivität an der Probe selbst ist dann für einen CO-Anteil von 0,4 % ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$ ) kleiner als für 0,3 % ( $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$ ).

Die EDX-Analysen des inneren und äußeren Probenquerschnitts (siehe Abbildung 32 d und e) ergeben für das mittlere Stoffmengenverhältnis Fe:Bi Werte von 2,2 (außen) und 1,6 (innen), was einen erhöhten Eisenanteil im äußeren Bereich des Querschnitts (Abbildung 32 e) bedeutet. Da die oben angegebene EDX-Analyse der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  von außen (Fe:Bi  $\approx 1,5$ ) eine Bismutanreicherung ergab, folgt insgesamt, dass nur die äußerste Schicht bismutreicher ist. Auch wenn die EDX-Analyse des inneren Probenquerschnitts (Abbildung 32 d) nicht perfekt zur Summenformel  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  passt, ist es wahrscheinlich, dass dort noch das Ursprungsmaterial vorliegt. Der Platinanteil von über 10 % in der EDX-Analyse des äußeren Querschnitts (Abbildung 32 e) lässt sich damit erklären, dass das nach Gleichung (106) gebildete  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei 800 °C zum Teil als hochreaktive Schmelze [Harwig1979] vorliegt und dann mit den Platin-elektroden und -messleitungen reagiert. Daraus resultiert der erhöhte Eisenanteil des äußeren Probenquerschnitts (Abbildung 32 e), der von einer dünnen bismutreicheren Schicht (siehe Abbildung 27 und 31 rechts) bedeckt ist, so dass sich für die Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  insgesamt drei Bereiche verschiedener Zusammensetzung unterscheiden lassen - der innere und der äußere Probenquerschnitt (Abbildung 32 d und e) und die Schicht an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 27 und 31).

Da die in Abbildung 32 gezeigte Querschnittsfläche in der Mitte der Probe liegt und die EDX-Analyse des äußeren Querschnitts (Abbildung 32 e) Platin zeigt, hat sich bei dieser Probe im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  das Platin innerhalb des äußeren Querschnitts entlang der gesamten Probe verteilt. Die EDX-Analyse des in Abbildung 33 b gezeigten Stücks der Platin-messleitung bestätigt die vermutete Reaktion von Bismutoxid mit Platin, da die Analyse Platin, Bismut und Sauerstoff ergibt. In Abbildung 33 c ist ein Keramikteil des Probenhalters gezeigt und in Abbildung 33 a eine metallisch glänzenden Kugel aus dem Probenhalter. Die EDX-Analyse dieser Kugel zeigt nur Bismut und Sauerstoff im Verhältnis von etwa 1:1, so dass es sich dabei vermutlich um  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  handelt, das in flüssiger Form hochreaktiv ist und sowohl mit der Platinmessleitung (Abbildung 33 b) als auch mit der Aluminiumoxidkeramik (Abbildung 33 c) reagiert.

Zur Aufklärung, welche Phasen sich genau gebildet haben, wurden auch hier Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, die in Abbildung 34 gezeigt sind. Das Diffraktogramm der Oberfläche von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  direkt nach den Messungen (Abbildung 34 a) zeigt  $\text{BiFeO}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  im Verhältnis 2:1, wobei sich die Bildung von  $\text{BiFeO}_3$  mit Gleichung (114) erklären lässt. Im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  hat sich ein wesentlich größerer Anteil der Probe zersetzt, so dass absolut gesehen auch mehr  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entstanden ist, das weiterreagieren konnte. Da sich dieses, vermutlich weil es teilweise geschmolzen ist, an der Oberfläche anreichert, bildet sich dann im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  neben  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  auch das bismutreichere  $\text{BiFeO}_3$ , weil an der Oberfläche nicht genügend  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zur Verfügung steht. Das ist konsistent

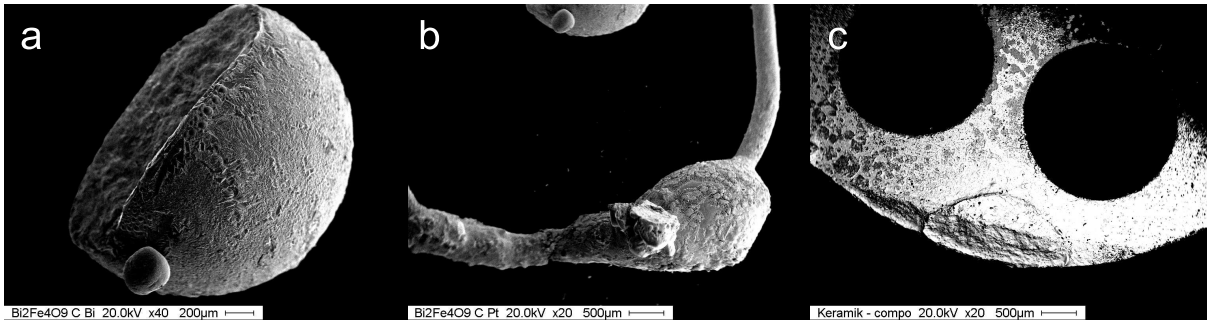


Abbildung 33: REM-Aufnahmen von Teilen des Probenhalters der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  nach den Messungen

a: im Probenhalter liegende Bismutoxidkugel ( $\text{Bi}:\text{O} \approx 1:1$ )

b: Messleitung aus Platindraht ( $\text{Pt}:\text{Bi}:\text{O} \approx 3:3:4$ )

c: Materialkontrastbild eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikteils ( $\text{Al}:\text{Bi}:\text{O} \approx 1:4:4$ )

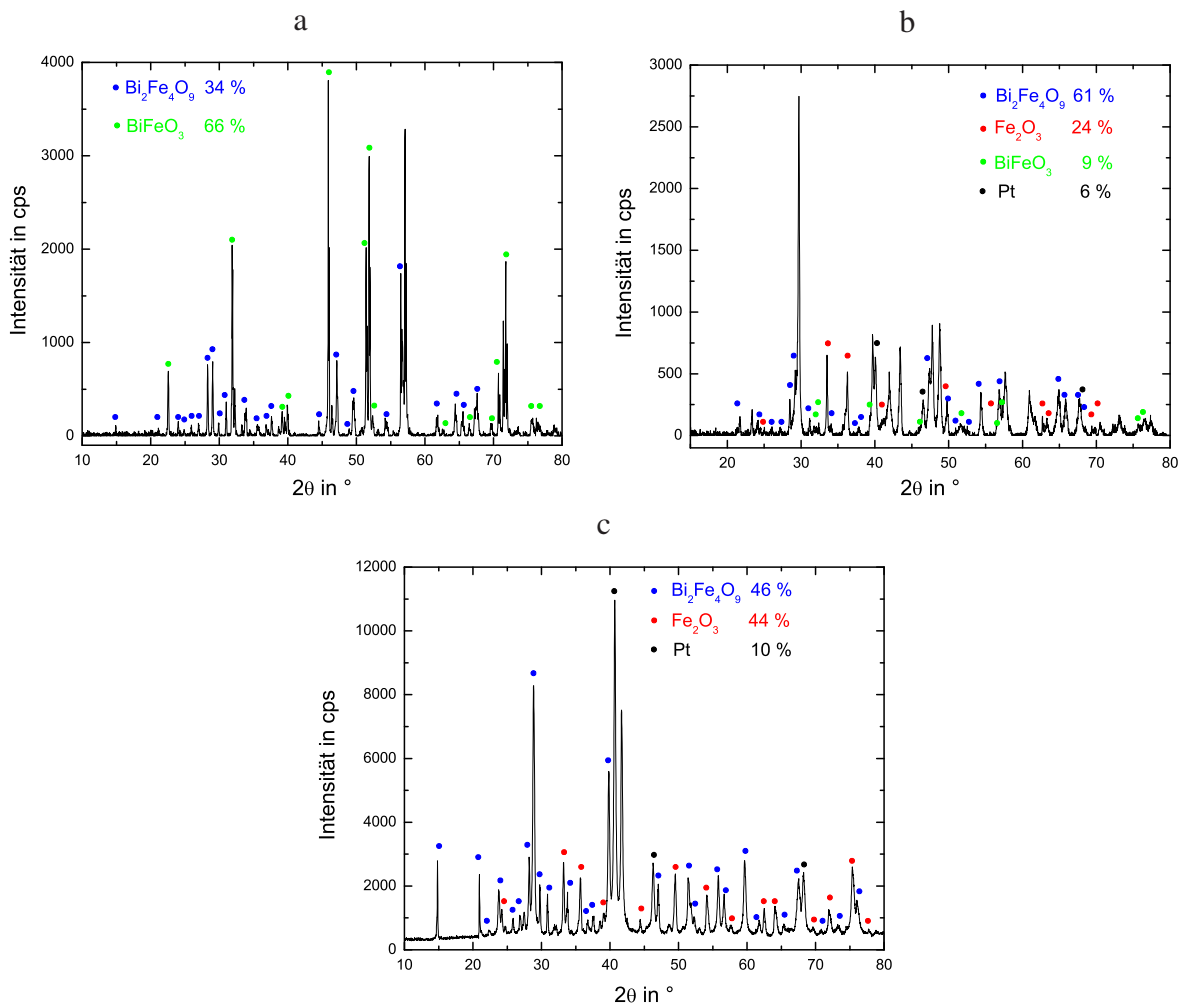


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{b}$  nach den Messungen (nicht markierte Reflexe gehören zu der zum Fixieren verwendeten Knete (siehe Abbildung 30 d))

a: Probe direkt nach den Messungen,

b: abgeschliffene Probe,

c: abgeschliffene und gemörserte Probe

mit der oben angegebenen EDX-Analyse, bei der auf der Probenoberfläche ein höherer Bismutanteil als im Äußeren des Probenquerschnitts (Abbildung 32 e) gefunden wurde. Platin zeigt sich im Diffraktogramm a aus Abbildung 34 allenfalls in Spuren, was zur EDX-Analyse der Oberfläche passt, bei der ebenfalls kein Platin detektiert werden konnte. Das Platin befindet sich demnach, wie bei den EDX-Analysen schon vermutet, im eisenreicheren äußeren Probenquerschnitt (Abbildung 32 e).

Diese Vermutung wird durch das Diffraktogramm der abgeschliffenen Probe in Abbildung 34 b, das einen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil von etwa 25 % zeigt, bestätigt. Im Gegensatz zur Probe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  konnten die neu gebildeten Phasen nicht vollständig entfernt werden, da der Anteil des Probeninneren zu gering ausfiel. Das Diffraktogramm der anschließend gemörserten Probe in Abbildung 34 c zeigt dann  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Platin und kein  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei Sauerstoffaktivitäten von  $\lg a(\text{O}_2) < -3$  wahrscheinlich eine Zersetzung von Bismutferrat in Eisen- und Bismutoxid nach Gleichung (106) stattfindet. Mit fallender Sauerstoffaktivität schreitet diese Zersetzung weiter voran. Triebkraft dieser thermodynamisch nicht begünstigten Reaktion (siehe Kapitel 4.4.1) scheint das hochreaktive  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu sein, das sowohl mit Platin- als auch mit Keramikteilen des Probenhalters reagieren kann (siehe Abbildung 33), wodurch das Gleichgewicht der Reaktion (106) zur Eduktseite verschoben wird, da ein Edukt entfernt wird. Weiterhin kann partielles Verdampfen des Bismutoxids angenommen werden, das sich in der Gasphase in Bismut und Sauerstoff zersetzt [Milch1973]. Ein möglicher Grund für die effektiv beobachtete  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Zersetzungsreaktion (106) wäre daher die Zersetzung des Bismutoxids nach Gleichung (107), deren Gleichgewichtssauerstoffaktivität aus Tabelle 3 für gasförmiges  $\text{Bi}_2$  und 800 °C bei  $\lg a(\text{O}_2) = -6,6$  liegt. Die Gesamtreaktion entspricht dann Gleichung (110). Die hier angegebene Sauerstoffaktivität ist zwar erheblich niedriger als die experimentell eingestellten Aktivitäten, allerdings wurden die Leitfähigkeitsexperimente in strömender Gasatmosphäre durchgeführt, so dass sich bei einem kontinuierlichen Abtransport von Bismutoxid kein Gleichgewicht einstellt.

## 5 Cobaltsilicat $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Cobaltsilicat diskutiert. Zunächst wird im Abschnitt 5.1 die Struktur dieses Materials erläutert, bevor im Abschnitt 5.2 detailliert auf die thermodynamische Stabilität dieser ternären Verbindung unter Einbeziehung verschiedener Punktdefektgleichgewichte eingegangen wird. Genauer zur Herkunft der untersuchten einkristallinen Cobaltsilicatproben findet sich im Kapitel 5.4. Die Ergebnisse zur Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit finden sich im Kapitel 5.5, wobei die Anisotropie der Leitfähigkeit eine große Rolle spielt. Abschließend wird im Kapitel 5.6 auf mögliche Veränderungen der Proben während der Experimente eingegangen.

### 5.1 Struktur des Cobaltsilicats

Cobaltsilicat kristallisiert in der orthorhombischen Olivinstruktur, deren Name auf die olivfarbenen Eisen-Magnesiumsilicate der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$  zurückgeht, die als Mineral Olivin ein Hauptbestandteil des oberen Erdmantels sind. Analog zu anderen Orthosilicaten wird das hier untersuchte Cobaltsilicat daher häufig auch als Cobaltolivin bezeichnet (z.B. in [Müller-Sommer1997]). Für die Aufstellung der Raumgruppe existieren insgesamt sechs Möglichkeiten, wovon *Pnma* und *Pbnm* die meist verbreiteten sind. Erstere ist die Aufstellung, wie sie unter der Raumgruppennummer 62 in den *International Tables for Crystallography* [Hahn2002] zu finden ist, Letztere ist die gebräuchlichere Aufstellung in der Festkörperchemie. Der Grund für die parallele Verbreitung der beiden Raumgruppen ist, dass 1926 bei der ersten Strukturbestimmung eines Olivinkristalls vom Roten Meer durch Bragg und Brown [Bragg1926] die *International Tables for Crystallography* noch gar nicht existierten, so dass die von Ihnen gewählte Aufstellung *Pbnm* vielfach übernommen wurde und bis heute gebräuchlich ist [Weiss1983]. Die Gitterparameter in der Raumgruppe *Pbnm* betragen  $a = 478,25$  pm,  $b = 1030,40$  pm und  $c = 600,41$  pm [Müller-Sommer1997], wobei sich insgesamt vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle befinden. In Abbildung 35 ist eine Elementarzelle gezeigt.

Die Olivinstruktur lässt sich als eine hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoffionen beschreiben, in der ein Achtel der dabei entstehenden Tetraederlücken mit Siliciumkationen besetzt ist. Die Cobaltionen besetzen die Hälfte der Oktaederlücken, wobei sich durch eine leichte Verzerrung der Kugelpackung der Sauerstoffionen zwei verschiedene Oktaederplätze M1 und M2 ergeben, die in Abbildung 35 in rot und in blau gezeigt sind. Das M1-Oktaeder ist etwas kleiner und besitzt ein Inversionszentrum. Die größeren M2-Oktaeder besitzen eine Spiegelebene und sind in leichtgewellten Ebenen, innerhalb derer sie eckenverknüpft sind, senkrecht zur *b*-Achse angeordnet. Die M1-Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden Ketten entlang der *c*-Achse, woraus entlang dieser Achse der kürzeste Co-Co-Abstand resultiert. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Olivine ist, dass praktisch alle experimentell untersuchten Transportvorgänge in *c*-Richtung am schnellsten ablaufen.

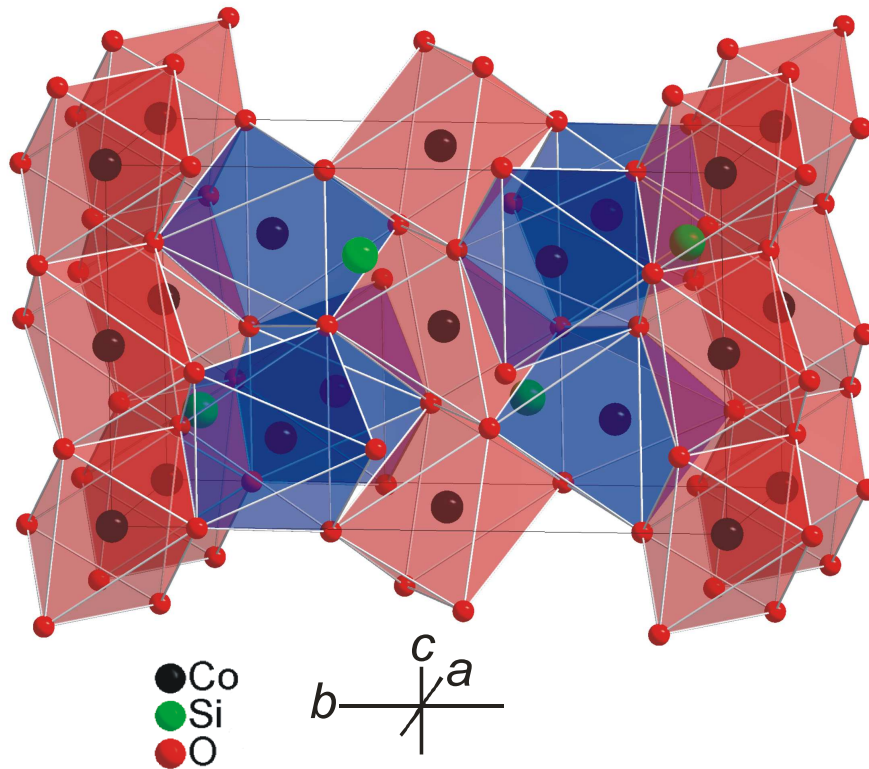


Abbildung 35: Olivinstruktur (Raumgruppe  $Pbnm$ ) von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , die M1-Oktaeder sind in rot und die M2-Oktaeder in blau dargestellt (die Darstellung der Struktur wurde mit dem Programm Diamond (Fa. Crystal Impact) generiert und anschließend mit dem Freeware-Programm POV Ray gerendert)

## 5.2 Thermodynamischer Existenzbereich von $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

Das in dieser Arbeit untersuchte Cobaltsilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  besitzt genau wie natürlich vorkommende Olivine  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$  nur einen eingeschränkten thermodynamischen Existenzbereich [Nitsan1974]. Zur Charakterisierung der Eigenschaften des reinen Materials ist es daher notwendig, die Untersuchungen innerhalb dieses Existenzbereichs durchzuführen. Für konkrete geologische Fragestellungen sind dabei natürlich teils sehr hohe Drücke und Temperaturen von Interesse. Untersuchungen grundlegender Materialeigenschaften, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, können hingegen bei Normaldruck stattfinden. Aus der Gibbs'schen Phasenregel

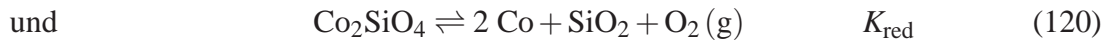
$$F = K - P + 2 \quad (118)$$

ergibt sich für das Einphasengebiet ( $P = 1$ ) bei drei Komponenten ( $K = 3$ ) die Zahl der Freiheitsgrade zu  $F = 4$ . Neben der Temperatur  $T$  und dem Gesamtdruck  $p$  besitzt reines Cobaltsilicat also noch zwei Freiheitsgrade, so dass zwei weitere Variablen zur Fixierung des Zustands festgehalten werden müssen. Das können beispielsweise die Sauerstoff- und die  $\text{SiO}_2$ -Aktivität sein oder die im Kapitel 5.2.2 verwendeten Parameter  $\eta$  und  $\xi$ .



### 5.2.1 Ideal stöchiometrisches Cobaltsilicat

Der Existenzbereich von Cobaltsilicat in Bezug auf eine mögliche Oxidation oder Reduktion wird durch die Reaktionsgleichungen



bestimmt. Die Werte für die Gibbs-Energie  $\Delta G$  dieser Reaktion ergeben sich nach dem Satz von Hess aus der Differenz der Gibbs-Bildungsenergien von Produkten und Edukten. Die dazu benötigten Bildungsenergien für verschiedene Temperaturen wurden einer Datensammlung [Barin1995] entnommen. Nach

$$\Delta G = -RT \ln K \Leftrightarrow K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (121)$$

lässt sich aus der Gibbs-Reaktionsenergie die Gleichgewichtskonstante für die dazugehörige Temperatur bestimmen, aus der sich dann über das Massenwirkungsgesetz der jeweiligen Reaktion der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck für Oxidation bzw. Reduktion berechnen lässt. Der so erhaltene Existenzbereich von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ist in Abbildung 36 gezeigt.

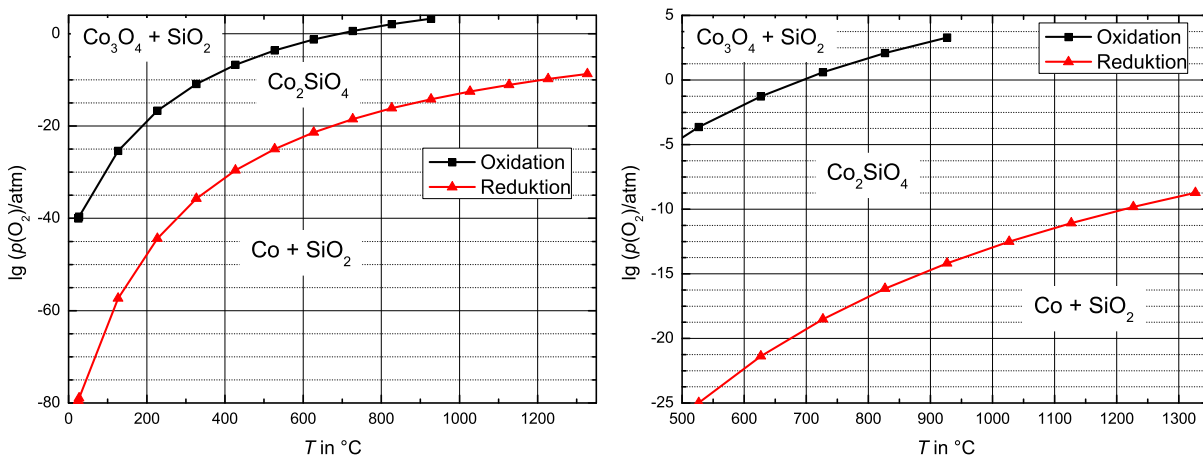


Abbildung 36: Thermodynamischer Existenzbereich von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  unter Berücksichtigung von Oxidation und Reduktion nach Gleichung (119) und (120) mit Daten aus [Barin1995]

Es ist zu erkennen, dass Cobaltsilicat bei Raumtemperatur oxidieren müsste. Glücklicherweise ist diese Reaktion jedoch kinetisch extrem gehemmt und die Verbindung ist unter diesen Bedingungen metastabil. Die bei erhöhten Temperaturen an diesem Material durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen wurden daher innerhalb des dargestellten Existenzbereichs durchgeführt. Um eine mögliche Oxidation der Probe beim Ein- oder Ausbau des Probenhalters in den Ofen zu vermeiden, erfolgen Ein- und Ausbau innerhalb einer halben Stunde bei einer Ofentemperatur von 600 °C. Bei dieser Temperatur ist Cobaltsilicat unter Stickstoff ( $-3 > \lg a(\text{O}_2) > -4$ ) nach Abbildung 36 thermodynamisch stabil, so dass praktisch keine Oxidation stattfindet, wenn



der Ofen direkt nach dem Einbau mit Stickstoff gespült wird bzw. wenn der Einbau im Stickstoffgegenstrom durchgeführt wird.

### 5.2.2 Nicht-ideal stöchiometrisches Cobaltsilicat

Diese einfache Betrachtung der Thermodynamik für die Oxidation und Reduktion nach Gleichung (119) und (120) gilt allerdings nur für ideal stöchiometrisches Cobaltsilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . In der Realität besitzt Cobaltsilicat jedoch ein Kationendefizit, das entsteht, weil ein geringer Teil der Cobaltionen die Oxidationsstufe +III statt +II besitzt. Die Summenformel lässt sich dann als  $\text{Co}_2\text{SiO}_{4+\gamma}$  oder als  $(\text{Co}_2\text{Si})_{1-\delta}\text{O}_4$  schreiben. Diese beiden Schreibweisen sind allerdings nicht vollständig korrekt, da in beiden Formeln das Mengenverhältnis von Cobalt und Silicium konstant bei 2:1 liegt. Für eine vollständige Beschreibung der Summenformel von Cobaltsilicat sind daher zwei Parameter nötig, also beispielsweise eine Kombination der beiden oben stehenden Summenformeln zu

$$\text{Co}_{2-\delta}\text{SiO}_{4+\gamma}, \quad (122)$$

wodurch sowohl das Verhältnis Co:Si als auch die Verhältnisse Co:O und Si:O variiert werden können. Einzige zu erfüllende Bedingung ist, dass der Kristall insgesamt elektrisch neutral ist, so dass für die Stoffmengen  $n$  der verschiedenen Ionen die Elektroneutralitätsbedingung

$$2 \cdot n_{\text{O}^{2-}} = 2 \cdot n_{\text{Co}^{2+}} + 3 \cdot n_{\text{Co}^{3+}} + 4 \cdot n_{\text{Si}^{4+}} \quad (123)$$

gilt. Für die bivariate Beschreibung muss also immer einer der drei Indizes für Co, Si oder O in der Summenformel festgelegt werden. Die beiden anderen lassen sich dann variieren bzw. ihre Abweichung vom Idealwert wird als Parameter verwendet, wie in Gleichung (122) mit  $\gamma$  und  $\delta$  geschehen. Alternative Summenformeln zu Gleichung (122) wären somit

$$\text{Co}_{2-\delta'}\text{Si}_{1-\varepsilon}\text{O}_4 \quad (124)$$

oder

$$\text{Co}_2\text{Si}_{1+\varepsilon'}\text{O}_{4+\gamma'}, \quad (125)$$

wobei der Strich ' verdeutlichen soll, dass die Parameter in den verschiedenen Schreibweisen nicht identisch sind.

Entscheidender Unterschied der drei Schreibweisen ist das Molvolumen des betrachteten Systems. Die Summenformel nach Gleichung (124) enthält je Formeleinheit vier Sauerstoffionen. Ein Mol Cobaltsilicat enthält daher insgesamt vier Mole Sauerstoffionen, die das Molvolumen festlegen, da sich der Kristall als dichteste Packung von Sauerstoffionen beschreiben lässt, in deren oktaedrischen Lücken Cobaltionen sitzen, wohingegen die Siliciumionen in den kleineren tetraedrischen Lücken sitzen (siehe Kapitel 5.1). Die drei in den Gleichungen (122), (124) und (125) aufgeführten Summenformeln lassen sich also durch Änderung des zu betrachtenden Molvolumens ineinander überführen. Nach der Summenformel (122) enthält ein Mol Cobalt-

silicat  $4 + \gamma$  Mole Sauerstoff. Die formale Umrechnung dieser Gleichung in eine zur Formel (124) äquivalente Darstellung erfolgt dann durch Erweitern mit dem Faktor

$$\frac{4}{4 + \gamma} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{4}}, \quad (126)$$

woraus sich die Summenformel

$$\text{Co}_{\frac{2-\delta}{1+\frac{\gamma}{4}}} \text{Si}_{\frac{1}{1+\frac{\gamma}{4}}} \text{O}_4 \quad (127)$$

ergibt. Gleichsetzen der Indizes aus den Gleichungen (127) und (124) ermöglicht dann eine Umrechnung der Parameter  $\gamma$  und  $\delta$  in die Parameter  $\delta'$  und  $\varepsilon$ . Analog ist die Umstellung der Summenformel (125) in eine zur Gleichung (124) äquivalente Schreibweise möglich.

Auf diesem Wege ist auch eine Umrechnung von Defektkonzentrationen ineinander möglich, wenn sich diese auf ein Mol bzw. eine Formeleinheit Cobaltsilicat beziehen, was mit runden Klammern symbolisiert wird, so dass z. B. die Konzentration der Cobaltleerstellen pro Formeleinheit ( $V''_{\text{Co}^{2+}}$ ) ist. Zur Vermeidung dieser Abhängigkeit von der angenommenen Summenformel kann man stattdessen für alle Defektkonzentrationen den Bruchteil der Gitterplätze schreiben, den die jeweilige Defektspezies besetzt. Dabei ist zu beachten, dass der Bruchteil dann auf das jeweilige Teilgitter bezogen ist, wovon im Cobaltsilicat drei Stück existieren, nämlich das für Cobalt, das für Silicium und das für Sauerstoff. Der Gitterplatzanteil wird durch eckige Klammern symbolisiert, so dass der Leerstellengitterplatzanteil auf dem Cobaltteilgitter dann z. B. als  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  angegeben wird.

Statt mit den Parametern  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\varepsilon$  lässt sich die Abweichung von der idealen Stöchiometrie alternativ mit den Parametern  $\xi$  und  $\eta$  beschreiben, die das Stoffmengenverhältnis von Silicium bzw. Sauerstoff zur Gesamtkationenmenge angeben:

$$\xi = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Si}} + n_{\text{Co}}} = \frac{n_{\text{Si}^{4+}}}{n_{\text{Si}^{4+}} + n_{\text{Co}^{2+}} + n_{\text{Co}^{3+}}} \quad (128)$$

$$\eta = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Si}} + n_{\text{Co}}} = \frac{n_{\text{O}^{2-}}}{n_{\text{Si}^{4+}} + n_{\text{Co}^{2+}} + n_{\text{Co}^{3+}}}. \quad (129)$$

Im ideal stöchiometrischen Cobaltsilicat gilt folglich

$$\xi = \frac{1}{3} \quad \wedge \quad \eta = \frac{4}{3} \quad (130)$$

und da Stoffmengen immer positiv sind, gilt allgemein  $\xi > 0$  und  $\eta > 0$ . Aus dem gleichen Grunde ist  $\xi < 1$ , da immer  $n_{\text{Si}} < n_{\text{Si}} + n_{\text{Co}}$  gilt, so dass insgesamt

$$0 < \xi < 1 \quad (131)$$

folgt. Der Wertebereich für  $\eta$  resultiert letztendlich aus der Elektroneutralitätsbedingung nach Gleichung (123), da bei vorgegebener Sauerstoffionenmenge eine bestimmte Kationenmenge

nötig ist, die in Gleichung (129) im Nenner steht. Da dort die Stoffmengen von Kationen verschiedener Oxidationsstufen stehen, lässt sich dafür der kleinst- und der größtmögliche Wert bestimmen. Die kleinstmögliche Gesamtkationenmenge ergibt sich für den Fall, dass nur das höchstoxidierte Ion, also hier Silicium, vorliegt. Mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung folgt dann

$$\eta = \frac{n_{\text{O}^{2-}}}{n_{\text{Si}^{4+}}} = \frac{2n_{\text{Si}^{4+}}}{n_{\text{Si}^{4+}}} = 2. \quad (132)$$

Analog ergibt sich das kleinstmögliche  $\eta$  für die größtmögliche Kationenmenge, die man erhält, wenn nur zweiwertige Cobaltionen vorhanden sind. Dann ist

$$\eta = \frac{n_{\text{O}^{2-}}}{n_{\text{Co}^{2+}}} = \frac{n_{\text{Co}^{2+}}}{n_{\text{Co}^{2+}}} = 1. \quad (133)$$

Für  $\eta = 2$  liegt reines  $\text{SiO}_2$  und für  $\eta = 1$  reines  $\text{CoO}$  vor, so dass diese Grenzfälle nur mathematischer Natur sind, da in beiden Fällen kein Cobaltsilicat mehr vorliegt. Für alle anderen Gesamtkationenmengen liegt der Nenner zwischen den beiden hier angenommenen Extremen, so dass für  $\eta$  immer

$$1 < \eta < 2 \quad (134)$$

gilt, wobei der in realem  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  mögliche Wertebereich noch deutlich kleiner und in der Nähe von  $4/3$  zu finden sein dürfte.

Da für die Berechnung von  $\eta$  und  $\xi$  die Stoffmengen von Anionen oder Kationen zueinander ins Verhältnis gesetzt werden, ergibt sich eine intensive Größe, die also unabhängig davon ist, welche Menge Cobaltsilicat man betrachtet. Sie ist sogar unabhängig davon, welche der obigen Summenformeln betrachtet wird. Dies lässt sich zeigen, wenn man die Stoffmengen nach

$$c = \frac{n}{V} \quad (135)$$

ersetzt, da sich dann das  $V$  in Zähler und Nenner kürzt. Diese Überlegung ist von Bedeutung, weil sich die Konzentration der verschiedenen Teilchen als intensive Größe direkt aus der Summenformel der Verbindung und Gleichung (135) ableiten lässt, indem man für das Volumen das Molvolumen  $V_m$  verwendet. Für ideal stöchiometrisches  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  erhält man so

$$c_{\text{Co}} = \frac{2}{V_m}, \quad c_{\text{Si}} = \frac{1}{V_m} \quad \text{und} \quad c_{\text{O}} = \frac{4}{V_m}. \quad (136)$$

Beim Einsetzen in die Gleichungen (128) und (129) ergeben sich dann die in Gleichung (130) angegebenen Idealwerte für  $\xi$  und  $\eta$ . Es lassen sich so direkt die Molzahlen, die als Indizes in der Summenformel stehen, für die jeweiligen Stoffmengen einsetzen. Die Molzahlen der einzelnen Komponenten lassen sich dann auch, wie in Tabelle 11 geschehen, als Quotient aus der Stoffmenge  $n_i$  der Komponente  $i$  in der Verbindung und der Gesamtstoffmenge der Verbindung  $n_{\text{ges}}$  angeben. Im ideal stöchiometrischen Cobaltsilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  gilt dann für Cobalt, Silicium

und Sauerstoff

$$\frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{ges}}} = 2, \quad \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{ges}}} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} = 4, \quad (137)$$

wobei  $n_{\text{ges}}$  hier die Gesamtstoffmenge an  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ist, also z. B. 1 mol. Beim Berechnen der Parameter  $\xi$  und  $\eta$  nach Gleichung (128) und (129) kürzt sich dann  $n_{\text{ges}}$  und es lassen sich für die verschiedenen Summenformeln die in Tabelle 11 angegebenen Werte berechnen.

Die direkt aus den Indizes der Summenformel ablesbaren Werte für die auf die Gesamtstoffmenge normierten Stoffmengen lassen sich leicht mit den Defektkonzentrationen verknüpfen. Dazu lässt sich vereinfachend annehmen, dass das Sauerstoffteilgitter voll belegt ist, die Menge der Sauerstoffionen  $n_{\text{O}^{2-}}$  also der Menge der Gitterplätze  $n_{\text{O,ideal}}$  entspricht, wodurch dann gleichzeitig die Menge der Cobalt- und Siliciumgitterplätze  $n_{\text{Co,ideal}}$  und  $n_{\text{Si,ideal}}$  festgelegt ist.

$$n_{\text{O}^{2-}} = n_{\text{O}} = n_{\text{O,ideal}} = 4 \cdot n_{\text{Si,ideal}} = 2 \cdot n_{\text{Co,ideal}} \quad (138)$$

Nach Nakamura et al. [Nakamura1983] können dreiwertige Cobaltionen ins Siliciumteilgitter wechseln (siehe Gleichung (149)). Die Zahl der im nicht-ideal stöchiometrischen Cobaltsilicat vorhandenen Cobaltionen ergibt sich dann, wenn man von den insgesamt vorhandenen Cobaltgitterplätzen die Zahl der Cobaltleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  abzieht und gleichzeitig die Zahl der Cobaltionen, die sich im Siliciumteilgitter befinden  $\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}$ , dazu addiert:

$$n_{\text{Co}} = \frac{1}{2}n_{\text{O}} - (V''_{\text{Co}^{2+}})n_{\text{ges}} + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})n_{\text{ges}}. \quad (139)$$

Unter der Annahme, dass im Siliciumteilgitter keine Leerstellen vorhanden sind ( $(V''_{\text{Si}^{4+}}) = 0$ ), ergibt sich die Zahl der Siliciumionen als Differenz aus der Zahl der Siliciumgitterplätze und der Zahl der mit Cobaltionen besetzten Siliciumgitterplätze:

$$n_{\text{Si}} = \frac{1}{4}n_{\text{O}} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})n_{\text{ges}}. \quad (140)$$

Die Umrechnung der mit runden Klammern geschriebenen, summenformelspezifischen Konzentrationen in die mit eckigen Klammern geschriebenen Gitterplatzanteile erfolgt, indem durch die Gesamtzahl der Gitterplätze im jeweiligen Teilgitter geteilt wird:

$$\begin{aligned} [V''_{\text{Co}^{2+}}] &= \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})}{\frac{n_{\text{Co,ideal}}}{n_{\text{ges}}}} = \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})}{\frac{1}{2} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} \approx \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})}{2} \\ [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] &= \frac{(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{\frac{n_{\text{Si,ideal}}}{n_{\text{ges}}}} = \frac{(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{\frac{1}{4} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} \approx (4 \cdot \text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}). \end{aligned} \quad (141)$$

Aus der Tabelle 11 ist ersichtlich, dass die Ergebnisse für die Parameter  $\xi$  und  $\eta$  unabhängig von der zu Grunde gelegten Summenformel sind, wenn man das Ganze über die in eckigen Klammern stehenden Gitterplatzanteile formuliert.

	$\text{Co}_{2-\delta}\text{SiO}_{4+\gamma}$ (Gl. (122))	$\text{Co}_{2-\delta'}\text{Si}_{1-\varepsilon}\text{O}_4$ (Gl. (124))	$\text{Co}_2\text{Si}_{1+\varepsilon'}\text{O}_{4+\gamma'}$ (Gl. (125))
$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}$	$4 + \gamma$	4	$4 + \gamma'$
$\frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{ges}}}$	$2 - \delta = \frac{4+\gamma}{2} - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$2 - \delta' = 2 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$2 = \frac{4+\gamma'}{2} - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$
$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{ges}}}$	$1 = \frac{4+\gamma}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$1 - \varepsilon = 1 - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$1 + \varepsilon' = \frac{4+\gamma'}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$
$[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$	$\frac{2}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{2}{4+\gamma} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$	$\frac{2}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{1}{2} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$	$\frac{2}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{2}{4+\gamma'} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$
$[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]$	$\frac{4}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) = \frac{4}{4+\gamma} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$\frac{4}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) = (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$\frac{4}{\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) = \frac{4}{4+\gamma'} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$
$\xi = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}}}$	$\frac{1}{3-\delta} = \frac{\frac{4+\gamma}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{\frac{3}{4}(4+\gamma) - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}$ $= \frac{1 - \frac{4}{4+\gamma} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{3 - \frac{4}{4+\gamma} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$\frac{1-\varepsilon}{3-\delta'-\varepsilon} = \frac{1 - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{3 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$\frac{1+\varepsilon'}{3+\varepsilon'} = \frac{\frac{4+\gamma'}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{\frac{3}{4}(4+\gamma') - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}$ $= \frac{1 - \frac{4}{4+\gamma'} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})}{3 - \frac{4}{4+\gamma'} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$
$\eta = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}}}$	$\frac{4+\gamma}{3-\delta} = \frac{4+\gamma}{\frac{3}{4}(4+\gamma) - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}$ $= \frac{4}{3 - \frac{4}{4+\gamma} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$\frac{4}{3-\delta'-\varepsilon} = \frac{4}{3 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$\frac{4+\gamma'}{3+\varepsilon'} = \frac{4+\gamma'}{\frac{3}{4}(4+\gamma') - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}$ $= \frac{4}{3 - \frac{4}{4+\gamma'} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$

Tabelle 11: Vergleich der Defektkonzentrationen für verschiedene Summenformeln von Cobaltsilicat ohne Berücksichtigung des Assoziats  $\{\text{Co}'\text{Co}^\bullet\}$  (da sich die Konzentrationsangaben  $(\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$  und  $(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$  auf ein Mol der angenommenen Summenformel beziehen, sind diese Angaben in den drei Spalten nicht identisch)

### 5.2.3 Die Parameter $\eta$ und $\xi$ und der Existenzbereich ternärer Verbindungen

Der Parameter  $\xi$  wird praktisch bei der Einkristallherstellung eingestellt, wobei man nicht vergessen darf, dass bei jeder Hochtemperaturbehandlung Cobaltoxid  $\text{CoO}$  abdampfen kann. Dies ist sehr gut an einer Blaufärbung der als Probenhalter verwendeten Aluminiumoxidkeramiken zu erkennen, die auf die Bildung von Cobaltaluminat ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4 = \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Thénards Blau) zurückzuführen ist. Dabei verfärben sich auch Teile des Probenhalters, die keinen direkten Kontakt mit Cobaltsilicat haben. Da die Kontaktfläche zwischen Probe und Keramik aber so klein wie möglich gehalten wird, kann davon ausgegangen werden, dass insgesamt nur kleine Mengen  $\text{CoO}$  aus der Probe entweichen, die dann das intensiv blaue Cobaltaluminat bilden. Da sich durch den Verlust von  $\text{CoO}$  die Gesamtcobaltmenge  $n_{\text{Co}}$  verringert, wird  $\xi$  dabei größer.

Die Variation des Parameters  $\eta$  ist hingegen hauptsächlich durch die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks bedingt. Daraus resultiert eine erhöhte (Oxidation) oder verringerte (Reduktion) Zahl von Sauerstoffionen  $n_{\text{O}^{2-}}$ . Für die durchgeführten Messungen ist der Stabilitätsbereich in Abhängigkeit von  $\eta$  und  $\xi$  relevant, um sicher zu gehen, dass die Untersuchungen innerhalb des Einphasengebiets von Cobaltsilicat durchgeführt wurden.

Von Nakamura und Schmalzried [Nakamura1983] wurde der thermodynamische Existenzbereich für Fayalit in Abhängigkeit von der Kristallzusammensetzung bestimmt. Dazu wurden statt  $\eta$  und  $\xi$  die modifizierten Parameter

$$\bar{\eta} = \eta - \frac{4}{3} \quad \text{und} \quad \bar{\xi} = \xi - \frac{1}{3} \quad (142)$$

verwendet. Aus den Gleichungen (131) und (134) ergeben sich für diese Parameter die Wertebereiche

$$-\frac{1}{3} < \bar{\xi} < \frac{2}{3} \quad \text{und} \quad -\frac{1}{3} < \bar{\eta} < \frac{2}{3}. \quad (143)$$

Einsetzen der Ergebnisse für  $\xi$  und  $\eta$  aus Tabelle 11 liefert dann

$$\begin{aligned} \bar{\eta} &= \frac{4}{3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]} - \frac{4}{3} = \frac{8[V''_{\text{Co}^{2+}}]}{(3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]) \cdot 3} \approx \frac{8}{9}[V''_{\text{Co}^{2+}}] \\ \text{und } \bar{\xi} &= \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]} - \frac{1}{3} = \frac{2[V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{(3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]) \cdot 3} \\ &\approx \frac{2[V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]}{9} = \frac{2}{9}[V''_{\text{Co}^{2+}}] - \frac{1}{3}[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] = \frac{\bar{\eta}}{4} - \frac{1}{3}[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]. \end{aligned} \quad (144) \quad (145)$$

Die angegebenen Näherungen gelten aus mathematischer Sicht für den Fall  $3 \gg 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]$ , der allerdings hier vorliegt, da der Anteil der Leerstellen im Cobaltteilgitter in der Realität sehr gering ausfällt. Der größte in dieser Arbeit in später folgenden Berechnungen benutzte Wert für 1145 °C beträgt  $[V''_{\text{Co}^{2+}}] = 6,5 \cdot 10^{-5}$  [Greskovich1970] und für Fayalit finden

sich für 1130 °C Leerstellengitterplatzanteile von bis zu  $[V''_{\text{Fe}^{2+}}] = 1 \cdot 10^{-3}$  [Tsai2011]. Zur Bestimmung des thermodynamischen Existenzbereichs von Cobaltsilicat in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  müssen die in Gleichung (144) und (145) stehenden Defektkonzentrationen ersetzt werden. Dies geschieht mit Hilfe von Reaktionsgleichungen und Punktdefektgleichgewichten, für die thermodynamische Daten oder Punktdefektkonzentrationen bekannt sind. Für Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) sind die Ergebnisse für den resultierenden Stabilitätsbereich in [Nakamura1983] veröffentlicht und ähnliche Betrachtungen für Tephroit ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ) finden sich in [Sandner1990] und [Stüber1993].

Neben der durch Gleichung (119) und (120) beschriebenen Oxidation und Reduktion des Cobaltsilicats stellt die Bildungsreaktion



ein weiteres grundlegendes Gleichgewicht dar. Für die dazugehörige Gleichgewichtskonstante gilt

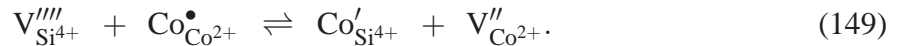
$$K_{146} = \frac{a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}{a(\text{CoO})^2 \cdot a(\text{SiO}_2)} = e^{-\frac{\Delta G_{146}}{RT}}. \quad (147)$$

Zusätzlich zu diesen drei Reaktionen, an denen mehrere Phasen beteiligt sind, können innerhalb der Cobaltsilicat-Phase noch Reaktionen von Punktdefekten stattfinden. Reaktionen von Punktdefekten unter Beteiligung oder Bildung anderer Phasen sind ebenfalls in Betracht zu ziehen.

Das nachfolgend angenommene Defektgleichgewicht für den Sauerstoffeinbau oder -ausbau in Cobaltsilicat wurde von [Hirsch1990] analog zu einem Defektmodell aufgestellt, das von Schock et al. für Eisen-Magnesium-Olivine ( $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) $_2\text{SiO}_4$  verwendet wurde [Schock1985] [Schock1989]:



Für die Berechnung des Existenzbereichs von Fayalit in [Nakamura1983] ist der Wechsel von dreiwertigen Metallkationen auf das Siliciumteilgitter essenziell, der auf die große elektrostatische Anziehungskraft zwischen formal vierfach negativ geladenen Siliciumleerstellen und den positiv geladenen Eisen(III)ionen zurückzuführen ist. Für Cobaltsilicat ist die dazugehörige Reaktion:

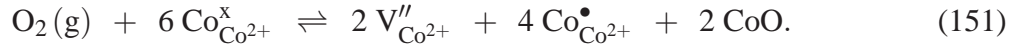


Die Kombination von Gleichung (149) mit dem angenommenen Defektgleichgewicht in Gleichung (148) ergibt

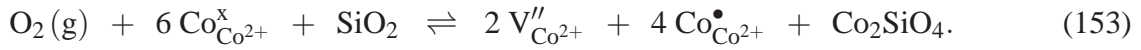
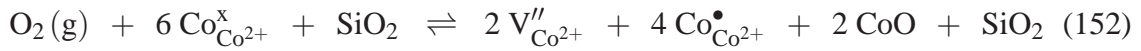




Eine alternative Sauerstoffeinbau- bzw. -ausbaureaktion ohne Bildung von Siliciumleerstellen ist im Gleichgewicht mit  $\text{CoO}$  möglich:

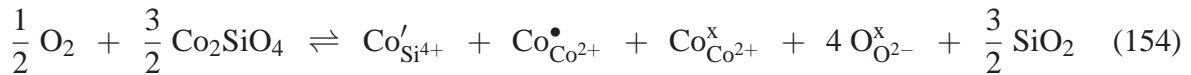


Betrachtet man die Rückreaktion (Reduktion), so ist leicht zu erkennen, dass  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  zusätzliches  $\text{CoO}$  aufnehmen kann, wenn genügend freie Leerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  und dreiwertige Cobaltionen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet}$  vorhanden sind. Die Kombination mit der Bildungsreaktion von Cobaltsilicat aus den Oxiden nach Gleichung (146) ermöglicht alternativ die Aufnahme oder das Ausscheiden von  $\text{SiO}_2$  aus dem Kristall, selbst wenn Cobalt und Siliciumkationen im idealen Verhältnis von 2:1 vorliegen ( $\xi = \frac{1}{3}$  bzw.  $\bar{\xi} = 0$ ):

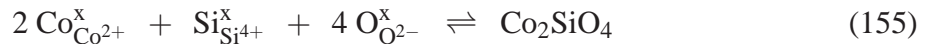


Dadurch ist eine Variation des Parameters  $\bar{\xi}$  möglich, die auch während der Messungen erfolgen kann, wohingegen der Parameter  $\bar{\eta}$  vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck abhängt. Das Einphasengebiet des Cobaltsilicats ist somit nicht nur durch die Gleichgewichte mit Cobaltoxid ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Gleichung (119)) und Cobalt ( $\text{Co}$ , Gleichung (120)) begrenzt, sondern auch durch die Gleichgewichte mit  $\text{CoO}$  (Gleichung (151)) und  $\text{SiO}_2$  (Gleichung (153)).

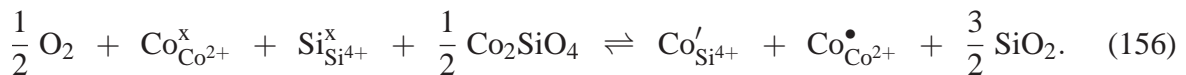
Die Oxidation nach Gleichung (150) und die Reduktion nach Gleichung (153) lassen sich zu einem Gesamtgleichgewicht zusammenfassen, in dem die Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  nicht mehr auftauchen.



In Kombination mit der Gitterplatzschreibweise für Cobaltsilicat



ergibt sich das folgende Gesamtgleichgewicht, wie es auch in [Nakamura1983] für Fayalit verwendet wird:



Nach dieser Gesamtreaktion verdrängen Cobaltionen, die ins Siliciumteilstgitter wechseln, dort Siliciumkationen, die als  $\text{SiO}_2$  ausgeschieden werden. Analog kann zusätzliches  $\text{SiO}_2$  vom Kristall aufgenommen werden, indem Cobaltionen von Siliciumplätzen zurück ins Cobaltteilstgitter gehen.

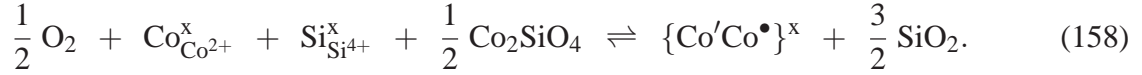
Die sich im Siliciumteilstgitter befindlichen Cobalt(III)ionen  $\text{Co}_{\text{Si}^{4+}}'$  können, bedingt durch elektrostatische Anziehung, mit Cobalt(III)ionen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^{\bullet}$  des Cobaltteilstgitters Assoziate bilden, wo-



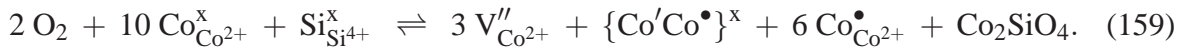
bei für die Berechnung des Existenzbereichs in [Nakamura1983] davon ausgegangen wird, dass praktisch alle Übergangsmetallionen, die sich auf Siliciumgitterplätzen befinden, assoziiert sind:



Die Kombination der Gleichungen (156) und (157) liefert dann:



Diese Gleichung lässt sich dahingehend mit der Gleichung (153) zusammenfassen, dass  $\text{SiO}_2$  nicht mehr auftaucht:



Ersetzt man nun  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  durch die Gitterplatzschreibweise nach Gleichung (155) und das Assoziat  $\{\text{Co}'\text{Co}^{\bullet}\}^x$  nach Gleichung (149) und (157), so ergibt sich wieder das ursprüngliche Defektgleichgewicht aus Gleichung (148). Da die Reaktionsgleichungen (156) und (157) zur Reaktion (158) zusammengefasst wurden, ergibt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{158}$  als Produkt aus  $K_{156}$  und  $K_{157}$ :

$$K_{156} = \frac{(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) \cdot (\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}^{2+}}) \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{3}{2}}}{a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}) \cdot (\text{Si}^x_{\text{Si}^{4+}}) \cdot a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)} \quad (160)$$

$$K_{157} = \frac{(\text{Co}'\text{Co}^{\bullet})}{(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) \cdot (\text{Co}^{\bullet}_{\text{Co}^{2+}})} \quad (161)$$

$$K_{158} = \frac{(\text{Co}'\text{Co}^{\bullet}) \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{3}{2}}}{a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}) \cdot (\text{Si}^x_{\text{Si}^{4+}}) \cdot a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)} = K_{156} \cdot K_{157}. \quad (162)$$

Die Aktivität der einzelnen Punktdefekte wurde hier wie auch im Folgenden durch die in runden Klammern stehende, auf ein Mol Cobaltsilicat bezogene Konzentration ersetzt. Die Konzentration des Assoziates  $\{\text{Co}'\text{Co}^{\bullet}\}^x$  wurde der Übersichtlichkeit halber ohne die geschweiften Klammern und ohne  $x$  als  $(\text{Co}'\text{Co}^{\bullet})$  geschrieben. Für das Massenwirkungsgesetz der Reaktionsgleichung (159) folgt dann

$$K_{159} = K_{153}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{158} = K_{153}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157}, \quad (163)$$

wodurch sich beim Ersetzen der Gleichgewichtskonstanten die  $\text{SiO}_2$ -Aktivität kürzt.

Durch Einführen des Assoziates  $\{\text{Co}'\text{Co}^{\bullet}\}^x$  als neue Defektspezies, muss dieses auch in den Gleichungen für  $\eta$  und  $\xi$  berücksichtigt werden. Die so modifizierten Parameter sind in Tabelle 12 angegeben, wobei für die Gitterplatzanteile des Assoziats  $[\text{Co}'\text{Co}^{\bullet}]_{\text{Si}}$  ebenfalls auf die geschweiften Klammern und das  $x$  verzichtet wurde. Da es sich sozusagen um ein teilgitterübergreifendes Assoziat handelt, werden in dieser Arbeit die Indizes Si und Co verwendet, um klar

	$\text{Co}_{2-\delta}\text{SiO}_{4+\gamma}$ (Gl. (122))	$\text{Co}_{2-\delta'}\text{Si}_{1-\varepsilon}\text{O}_4$ (Gl. (124))	$\text{Co}_2\text{Si}_{1+\varepsilon'}\text{O}_{4+\gamma'}$ (Gl. (125))
$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}$	$4 + \gamma$	4	$4 + \gamma'$
$\frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{ges}}}$	$\frac{4+\gamma}{2} - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) + (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$2 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) + (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$\frac{4+\gamma'}{2} - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) + (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$
$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{ges}}}$	$\frac{4+\gamma}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$1 - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$\frac{4+\gamma'}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$
$[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$	$\frac{2}{4+\gamma} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$	$\frac{1}{2} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$	$\frac{2}{4+\gamma'} (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$
$[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}]$	$\frac{4}{4+\gamma} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$	$\frac{4}{4+\gamma'} (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$
$[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Co}}$	$\frac{2}{4+\gamma} (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$\frac{1}{2} (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$\frac{2}{4+\gamma'} (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$
$[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}$	$\frac{4}{4+\gamma} (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$(\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$	$\frac{4}{4+\gamma'} (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)$
$\xi = \frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}}}$	$= \frac{\frac{\frac{4+\gamma}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)}{\frac{3}{4}(4+\gamma) - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}}{1 - \frac{[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}}$	$\frac{1 - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)}{3 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$= \frac{\frac{\frac{4+\gamma'}{4} - (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) - (\text{Co}'\text{Co}^\bullet)}{\frac{3}{4}(4+\gamma') - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}}{1 - \frac{[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}}$
$\eta = \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Si}}+n_{\text{Co}}}$	$= \frac{\frac{4+\gamma}{\frac{3}{4}(4+\gamma) - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}}{3 - \frac{4}{4+\gamma}(\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$\frac{4}{3 - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$	$= \frac{\frac{4+\gamma'}{\frac{3}{4}(4+\gamma') - (\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})}}{3 - \frac{4}{4+\gamma'}(\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})} = \frac{4}{3 - 2[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]}$

Tabelle 12: Vergleich der Defektkonzentrationen für verschiedene Summenformeln von Cobaltsilicat unter Berücksichtigung des Assoziats  $\{\text{Co}'\text{Co}^\bullet\}$  (da sich die Konzentrationsangaben  $(\text{V}''_{\text{Co}^{2+}})$  und  $(\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}})$  auf ein Mol der angenommenen Summenformel beziehen, sind diese Angaben in den drei Spalten nicht identisch)

zu machen, auf welches Teilgitter der Gitterplatzanteil zu beziehen ist. Der Gitterplatzanteil des Assoziats taucht dann ebenfalls beim Parameter  $\bar{\xi}$  auf, wohingegen für  $\bar{\eta}$  weiterhin Gleichung (144) gilt:

$$\begin{aligned}\bar{\xi} &= \xi - \frac{1}{3} = \frac{1 - [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]} - \frac{1}{3} = \frac{2[V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - 3[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{(3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]) \cdot 3} \\ &\approx \frac{2[V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - 3[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{9} = \frac{2}{9}[V''_{\text{Co}^{2+}}] - \frac{1}{3}[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - \frac{1}{3}[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} \\ &= \frac{\bar{\eta}}{4} - \frac{1}{3}[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] - \frac{1}{3}[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}.\end{aligned}\quad (164)$$

Für den Fall, dass alle Cobaltionen auf Siliciumgitterplätzen assoziiert sind, gilt  $[\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] = 0$  und damit

$$\bar{\xi} = \frac{2[V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{(3 - 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]) \cdot 3} \approx \frac{2}{9}[V''_{\text{Co}^{2+}}] - \frac{1}{3}[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} = \frac{\bar{\eta}}{4} - \frac{1}{3}[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}. \quad (165)$$

Die Berechnung der  $\bar{\xi}$ - und  $\bar{\eta}$ -Werte für die oben schon erwähnten vier Phasengrenzen für Cobaltsilicat im Gleichgewicht mit Co, CoO,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erfolgt über die Gleichgewichtskonstanten der Phasengrenzreaktionen (146), (176) und (177), die nach Gleichung (121) von den dazugehörigen Gibbs-Reaktionsenergien  $\Delta G$  abhängen. Mit den Gleichgewichtskonstanten der Defektgleichgewichte (153), (156), (157) und (159) können dann, wie nachfolgend beschrieben, die in den Gleichungen (144) und (145) auftretenden Defektkonzentrationen  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  und  $[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}$  bestimmt werden.

Zur Bestimmung von  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  ist zunächst das Gleichgewicht aus Reaktionsgleichung (153) zu betrachten, dessen Gleichgewichtskonstante

$$\begin{aligned}K_{153} &= \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})^2 \cdot (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}})^4 \cdot a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}{a(\text{O}_2) \cdot (\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}})^6 \cdot a(\text{SiO}_2)} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{\text{O}}}{2 \cdot n_{\text{ges}}}\right)^2 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^2 \cdot \left(\frac{n_{\text{O}}}{2 \cdot n_{\text{ges}}}\right)^4 \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]^4}{a(\text{O}_2) \cdot \left(\frac{n_{\text{O}}}{2 \cdot n_{\text{ges}}}\right)^6 \cdot [\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}]^6 \cdot a(\text{SiO}_2)} \\ &= \frac{[V''_{\text{Co}^{2+}}]^2 \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]^4}{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{SiO}_2)} = e^{-\frac{\Delta G_{153}}{RT}}\end{aligned}\quad (166)$$

ist. Dabei gilt  $a(\text{Co}_2\text{SiO}_4) = 1$ , da es sich um einen reinen Stoff handelt.  $[\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}] = 1$  lässt sich ebenfalls annehmen, da die Gitterplatzanteile der Defekte sehr gering sind. Für die später

folgenden numerischen Berechnungen lässt sich die Sauerstoffaktivität  $a(\text{O}_2)$  nach

$$a(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \quad (167)$$

mit dem Standarddruck  $p^\ominus = 1 \text{ atm}$  durch den Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  ersetzen. Zahlenmäßig entspricht der im Experiment gemessene Sauerstoffpartialdruck in atm also der Aktivität. Der Übersichtlichkeit halber wird aber in den Gleichungen zunächst weiterhin die Aktivität verwendet.

Mit der Annahme, dass alle Cobaltionen im Siliciumteilgitter als elektrisch neutrales Assoziat  $\{\text{Co}'\text{Co}^\bullet\}^x$  vorliegen, lässt sich die Elektroneutralitätsbedingung vereinfachen:

$$\begin{aligned} 2(V''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}) &= (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) \\ 4[V''_{\text{Co}^{2+}}] + [\text{Co}'_{\text{Si}^{4+}}] &= 2[\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}] \\ 4[V''_{\text{Co}^{2+}}] &= 2[\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]. \end{aligned} \quad (168)$$

Damit ergibt sich dann für  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  aus dem Massenwirkungsgesetz in Gleichung (166)

$$\begin{aligned} K_{153} &= \frac{2^4 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^6}{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{SiO}_2)} \\ [V''_{\text{Co}^{2+}}] &= \left( \frac{K_{153}}{16} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{1}{6}}, \end{aligned} \quad (169)$$

womit sich dann  $\bar{\eta}$  nach Gleichung (144) berechnen lässt:

$$\bar{\eta} = \frac{8}{9} \cdot \left( \frac{K_{153}}{16} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{1}{6}}. \quad (170)$$

Für die Bestimmung des Assoziatgitterplatzanteils  $[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}$  ist das Massenwirkungsgesetz der Reaktionsgleichung (158) zu betrachten, das in Gleichung (162) angegeben ist. Ersetzen der dort angegebenen Konzentrationen durch die von der gewählten Summenformel unabhängigen Gitterplatzanteile liefert

$$\begin{aligned} K_{158} = K_{156} \cdot K_{157} &= \frac{\frac{n_{\text{O}}}{4 \cdot n_{\text{ges}}} \cdot [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{3}{2}}}{a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{2 \cdot n_{\text{ges}}} \cdot [\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}] \cdot \frac{n_{\text{O}}}{4 \cdot n_{\text{ges}}} \cdot [\text{Si}^x_{\text{Si}^{4+}}] \cdot a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)} \\ &= \frac{[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{3}{2}}}{a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}} \end{aligned} \quad (171)$$

$$[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} = \frac{1}{2} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{-\frac{3}{2}}, \quad (172)$$

wobei wieder  $a(\text{Co}_2\text{SiO}_4) = 1$  und  $[\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}] = [\text{Si}^x_{\text{Si}^{4+}}] = 1$  gilt. An dieser Stelle sei schon einmal erwähnt, dass in der Literatur [Nakamura1983] die analogen Gleichgewichte ohne den

Faktor  $n_{\text{O}}/(2 \cdot n_{\text{ges}}) \approx 2$  formuliert sind. Im Gegensatz zum Massenwirkungsgesetz aus Gleichung (166) kürzen sich die Faktoren zur Verknüpfung von Konzentration und Gitterplatzanteil an dieser Stelle nicht alle, da eine Assoziation von Defekten aus verschiedenen Teilgittern stattfindet. Bei der abschließenden numerischen Berechnung des Stabilitätsbereichs kürzt sich der Faktor  $n_{\text{O}}/(2 \cdot n_{\text{ges}})$  jedoch, so dass sich nur die Werte einzelner Gleichgewichtskonstanten unterscheiden nicht jedoch die damit berechneten Grenzen des Einphasengebiets. Mit Gleichung (172) ergibt sich

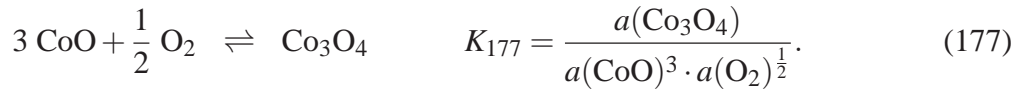
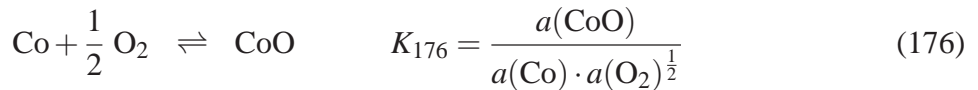
$$\begin{aligned}\bar{\xi} &= \frac{\bar{\eta}}{4} - \frac{1}{6} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{-\frac{3}{2}} \\ &= \frac{2}{9} \cdot \left( \frac{K_{153}}{16} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{1}{6}} - \frac{1}{6} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{-\frac{3}{2}}. \quad (173)\end{aligned}$$

Neben den Gleichgewichtskonstanten  $K_{153}$ ,  $K_{156}$  und  $K_{157}$  stehen in den Gleichungen für  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  (Gleichungen (170) und (173)) nur noch die Sauerstoffaktivität  $a(\text{O}_2)$  und die Siliciumdioxidaktivität  $a(\text{SiO}_2)$ , wobei letztere über das Massenwirkungsgesetz der Bildungsreaktion des Cobaltsilicats (Gleichung (146)) mit der Aktivität von  $\text{CoO}$  verknüpft ist:

$$K_{146} = \frac{a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)}{a(\text{CoO})^2 \cdot a(\text{SiO}_2)} \quad (174)$$

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{1}{K_{146} \cdot a(\text{CoO})^2}. \quad (175)$$

Für die Phasengrenze  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  gilt natürlich  $a(\text{SiO}_2) = 1$  und für die anderen drei Phasengrenzen ist  $a(\text{CoO})$  über die Massenwirkungsgesetze der schrittweisen Cobaltoxidation bestimmbar:



Aus diesen lassen sich  $a(\text{Co})$  und  $a(\text{Co}_3\text{O}_4)$  bestimmen, die dann nur von  $a(\text{O}_2)$  und  $a(\text{CoO})$  abhängen:

$$a(\text{Co}) = \frac{a(\text{CoO})}{K_{176} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (178)$$

$$a(\text{Co}_3\text{O}_4) = K_{177} \cdot a(\text{CoO})^3 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}. \quad (179)$$

Da für die Phasengrenzen  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{Co}$ ,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{CoO}$  und  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$  die Aktivitäten beider angrenzenden Phasen eins sind, wird  $a(\text{CoO})$  entweder durch eines der Massenwirkungsgesetze nach Gleichung (178) oder (179) festgelegt oder ist selber eins. Die damit für die vier Phasengrenzen gewonnenen Aktivitäten von  $\text{Co}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{SiO}_2$  sind in Tabelle 13 angegeben.

Phasengrenze mit	Co	CoO
$a(\text{Co})$	1	$K_{176}^{-1} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{2}}$
$a(\text{CoO})$	$K_{176} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}$	1
$a(\text{Co}_3\text{O}_4)$	$K_{176}^3 \cdot K_{177} \cdot a(\text{O}_2)^2$	$K_{177} \cdot p(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}$
$a(\text{SiO}_2)$	$K_{146}^{-1} \cdot K_{176}^{-2} \cdot p(\text{O}_2)^{-1}$	$K_{146}^{-1}$
Phasengrenze mit	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2$
$a(\text{Co})$	$K_{176}^{-1} \cdot K_{177}^{-\frac{1}{3}} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{2}{3}}$	$K_{146}^{-\frac{1}{2}} \cdot K_{176}^{-1} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{2}}$
$a(\text{CoO})$	$K_{177}^{-\frac{1}{3}} \cdot a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{6}}$	$K_{146}^{-\frac{1}{2}}$
$a(\text{Co}_3\text{O}_4)$	1	$K_{146}^{-\frac{3}{2}} \cdot K_{177} \cdot p(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}$
$a(\text{SiO}_2)$	$K_{146}^{-1} \cdot K_{177}^{\frac{2}{3}} \cdot p(\text{O}_2)^{\frac{1}{3}}$	1

 Tabelle 13: Aktivitäten der einzelnen Komponenten an den vier Phasengrenzen des Cobaltsilicats  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ 

Mit den so erhaltenen Ergebnissen lässt sich  $a(\text{SiO}_2)$  in Gleichung (173) ersetzen und es ergeben sich vier Funktionen für  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2)) = \bar{\xi}(\lg a_{\text{O}_2})$ , die jeweils eine Grenze des Einphasengebiets von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  beschreiben:

$$\bar{\xi}_{\text{Co}}(\lg a_{\text{O}_2}) = \frac{2^{\frac{1}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{176}^{\frac{1}{3}}} - \frac{1}{6} \cdot K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot K_{176}^3 \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot 2} \quad (180)$$

$$\bar{\xi}_{\text{CoO}}(\lg a_{\text{O}_2}) = \frac{2^{\frac{1}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot \frac{1}{6}} - \frac{1}{6} \cdot K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot \frac{1}{2}} \quad (181)$$

$$\bar{\xi}_{\text{Co}_3\text{O}_4}(\lg a_{\text{O}_2}) = \frac{2^{\frac{1}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{177}^{\frac{1}{9}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot \frac{2}{9}} - \frac{1}{6} \cdot \frac{K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157}}{K_{177}} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \quad (182)$$

$$\bar{\xi}_{\text{SiO}_2}(\lg a_{\text{O}_2}) = \frac{2^{\frac{1}{3}}}{9} \cdot K_{153}^{\frac{1}{6}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot \frac{1}{6}} - \frac{1}{6} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot 10^{\lg a_{\text{O}_2} \cdot \frac{1}{2}} \quad (183)$$

Sind die benötigten Gleichgewichtskonstanten für eine bestimmte Temperatur bekannt, so lässt sich das Einphasengebiet von Cobaltsilicat in Abhängigkeit von  $\lg a(\text{O}_2)$  bei dieser Temperatur bestimmen. Für die Auftragung von  $\lg a(\text{O}_2)$  über  $\bar{\xi}$  werden die Umkehrfunktionen der Funktionen aus Gleichung (180) bis (183) benötigt. Da diese allerdings nur für die Phasengrenzen zu Co

und zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  analytisch bestimmbar sind, geschieht das Ganze numerisch über die Berechnung und Auftragung von Wertepaaren für  $\lg a(\text{O}_2)$  und  $\bar{\xi}$ . Die Bestimmung der zur abschließenden numerischen Berechnung des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat benötigten Gleichgewichtskonstanten findet im Kapitel 5.2.5 statt. Im folgenden Abschnitt wird der Stabilitätsbereich von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  zunächst qualitativ beschrieben, wobei unter anderem auf die von Nakamura et al. publizierten Ergebnisse [Nakamura1983] für Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) zurückgegriffen wird.

#### 5.2.4 Qualitative Betrachtung des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat

Das Einphasengebiet von Cobaltsilicat wird durch die vier Funktionen aus den Gleichungen (180) bis (183) begrenzt. Der qualitative Verlauf der dazugehörigen Funktionsgraphen ist in Abbildung 37 in der  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Auftragung (a) und in einer Auftragung von  $\lg a(\text{O}_2)$  über  $\bar{\xi}$  (b) gezeigt. In Abbildung 37 a entspricht die Phasengrenze zu metallischem Cobalt (blaue Linie,

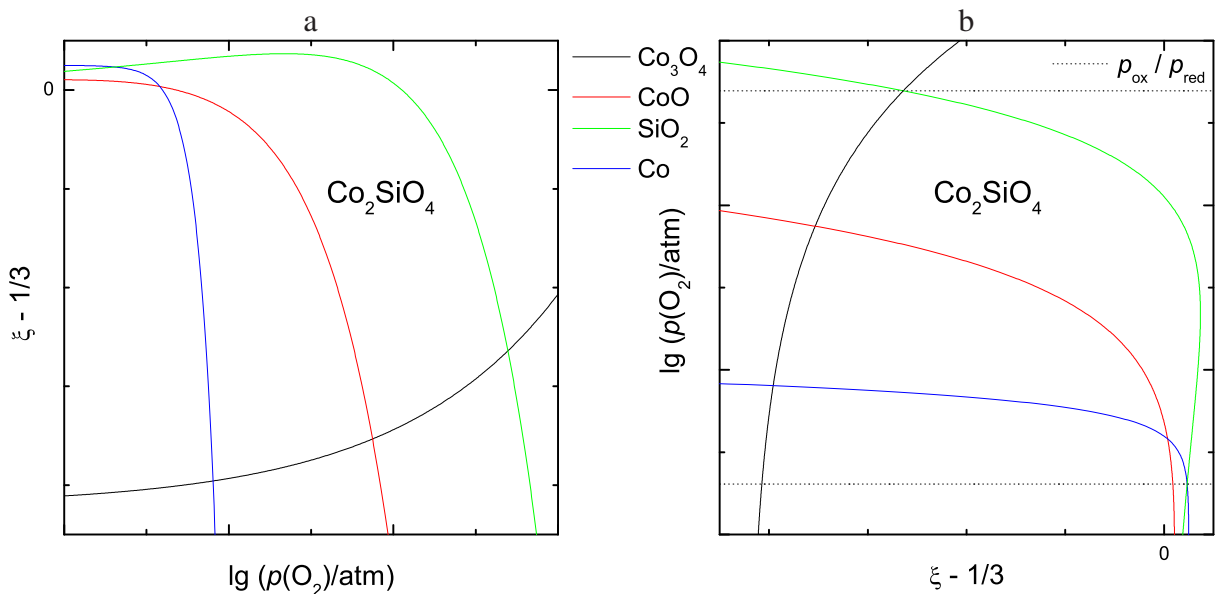


Abbildung 37: Existenzbereich von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  in der  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Auftragung (a) und in der Auftragung von  $\lg a(\text{O}_2)$  über  $\bar{\xi}$  (b)

nach Gleichung (180)) einer an der  $x$ -Achse gespiegelten Exponentialfunktion, die nach oben verschoben ist, so dass für diese Phasengrenze eine obere Schranke für die  $\bar{\xi}$ -Werte existiert. Oberhalb dieser Schranke wäre dann keine Reduktion zum Metall mehr möglich.

Die Phasengrenze zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (schwarze Linie, nach Gleichung (182)) ist eine nach unten verschobene Exponentialfunktion mit dem Faktor  $2/9$  im Exponenten, so dass sie schwächer gekrümmt ist als die Phasengrenze zu  $\text{Co}$ , deren Funktionsterm im Exponenten den Faktor 2 enthält. Durch diese Verschiebung nach unten ergibt sich für die  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Phasengrenze eine untere Schranke für  $\bar{\xi}$ . Unterhalb dieses  $\bar{\xi}$ -Wertes kann  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nicht mehr zu  $\text{CoO}$  reduziert werden und  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  kann nicht gebildet werden. Oberhalb des Schnittpunkts der Phasengrenzen zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (schwarze Linie) und zu  $\text{Co}$  (blaue Linie) findet keine Reduktion oder

Oxidation des Cobaltsilicats statt, solange  $\lg a(\text{O}_2)$  beim eingestellten  $\bar{\xi}$  zwischen der blauen und der schwarzen Phasengrenze liegt.

Eine weitere Einschränkung dieses Existenzbereichs ist nach [Nakamura1983] durch die Phasengrenzen zum zweiwertigen Oxid (hier  $\text{CoO}$ , rote Linie, nach Gleichung (151)) und zu  $\text{SiO}_2$  (grüne Linie, nach Gleichung (153)) gegeben, die durch die Funktionen (181) und (183) beschrieben werden. Beide Funktionen enthalten zwei Exponentialterme, die sich nur in den Vorfaktoren unterscheiden und die für die Phasengrenze zu  $\text{CoO}$  zusätzlich die Gleichgewichtskonstante  $K_{146}$  enthalten.

Da der Term mit negativem Vorfaktor stärker von  $\lg a(\text{O}_2)$  abhängt und beide Exponenten positiv sind, konvergiert  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$  für stetig negativer werdende  $\lg a(\text{O}_2)$ -Werte von oben gegen null. Aus dem gleichen Grunde durchläuft  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$  mit steigendem  $\lg a(\text{O}_2)$  zunächst ein Maximum, um anschließend nach unten unbeschränkt stetig negativer zu werden.

Die in Abbildung 37 b eingezeichneten Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke für Oxidation  $p_{\text{ox}}$  und Reduktion  $p_{\text{red}}$ , lassen sich aus den Massenwirkungsgesetzen der Oxidation (119) und Reduktion (120) berechnen. Dazu werden alle Aktivitäten außer der Sauerstoffaktivität eins gesetzt, so dass sich  $a(\text{O}_2)$  aus bekannten Gleichgewichtskonstanten berechnen lässt:

$$K_{\text{ox}} = K_{119} = \frac{K_{177}^2}{K_{146}^3} = \frac{a(\text{Co}_3\text{O}_4)^2 \cdot a(\text{SiO}_2)^3}{a(\text{Co}_2\text{SiO}_4) \cdot a(\text{O}_2)} = \frac{1}{a(\text{O}_2)_{\text{ox}}} \quad (184)$$

$$K_{\text{red}} = K_{120} = \frac{1}{K_{146} \cdot K_{176}^2} = \frac{a(\text{Co})^2 \cdot a(\text{SiO}_2) \cdot a(\text{O}_2)}{a(\text{Co}_2\text{SiO}_4)} = a(\text{O}_2)_{\text{red}}. \quad (185)$$

Die Ergebnisse für  $p_{\text{ox}}$  und  $p_{\text{red}}$  (gepunktete Linien in Abbildung 37 b) sind identisch mit den Partialdrücken der Drei-Phasen-Punkte  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  und  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{Co}/\text{SiO}_2$  im  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Diagramm. Zur Berechnung der Sauerstoffaktivität an einem Drei-Phasen-Punkt wird die Aktivität der angrenzenden Phasen eins gesetzt, so dass sich mathematisch dasselbe wie in den Gleichungen (184) und (185) ergibt.

Mit den  $\text{SiO}_2$ -Aktivitäten an den vier Phasengrenzen aus Tabelle 13 ergeben sich aus Gleichung (170) vier Funktionen für die  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit des Parameters  $\bar{\eta}$ :

$$\bar{\eta}_{\text{Co}}(a(\text{O}_2)) = \bar{\eta}_{\text{Co}} = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{176}^{\frac{1}{3}}} \quad (186)$$

$$\bar{\eta}_{\text{CoO}}(a(\text{O}_2)) = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}} \quad (187)$$

$$\bar{\eta}_{\text{Co}_3\text{O}_4}(a(\text{O}_2)) = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{9} \cdot \frac{K_{153}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{177}^{\frac{1}{9}}}{K_{146}^{\frac{1}{6}}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{2}{9}} \quad (188)$$

$$\bar{\eta}_{\text{SiO}_2}(a(\text{O}_2)) = \frac{2^{\frac{7}{3}}}{9} \cdot K_{153}^{\frac{1}{6}} \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}}. \quad (189)$$



Der  $\bar{\eta}$ -Wert für die Phasengrenze zu Co ist dabei als einziger unabhängig von  $a(\text{O}_2)$  und damit auch von  $\bar{\xi}$ . Die anderen drei Gleichungen lassen sich nach  $a(\text{O}_2)$  umstellen, um die Funktionen  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$  zu bestimmen. Die sich so ergebenden Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten und die resultierenden Funktionen sind in Tabelle 14 und in Abbildung 38 gezeigt.

Phasen- grenze zu	Co	CoO
$a(\text{O}_2)$	—	$\frac{3^{12}}{2^{14}} \cdot K_{146} \cdot K_{153}^{-1} \cdot \bar{\eta}^6$
$\bar{\xi}(\bar{\eta})$	—	$\frac{1}{4}\bar{\eta} - \frac{3^5}{2^8} \cdot K_{146}^2 \cdot K_{153}^{-\frac{1}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot \bar{\eta}^3$
$\bar{\eta}(\bar{\xi})$	$\frac{2^7}{9} \cdot K_{146}^{-\frac{1}{6}} \cdot K_{153}^{\frac{1}{6}} \cdot K_{176}^{-\frac{1}{3}}$	—

Phasen- grenze zu	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2$
$a(\text{O}_2)$	$\frac{3^9}{2^{21}} \cdot K_{146}^{\frac{3}{4}} \cdot K_{153}^{-\frac{3}{4}} \cdot K_{177}^{-\frac{1}{2}} \cdot \bar{\eta}^{\frac{9}{2}}$	$\frac{3^{12}}{2^{14}} \cdot K_{153}^{-1} \cdot \bar{\eta}^6$
$\bar{\xi}(\bar{\eta})$	$\frac{1}{4}\bar{\eta} - \frac{1}{6} \cdot K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot K_{177}^{-1} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}$	$\frac{1}{4}\bar{\eta} - \frac{3^5}{2^8} \cdot K_{153}^{-\frac{1}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} \cdot \bar{\eta}^3$
$\bar{\eta}(\bar{\xi})$	$4\bar{\xi} + \frac{2}{3} \cdot K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{156} \cdot K_{157} \cdot K_{177}^{-1} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}$	—

Tabelle 14: Gleichgewichtssauerstoffaktivitäten,  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ - und  $\bar{\eta}(\bar{\xi})$ -Funktionen für die vier Phasengrenzen von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  mit Co, CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{SiO}_2$

Für die Phasengrenze zwischen Silicat und Metall ist  $\bar{\eta}$  konstant, so dass sich bei einer Auftragung von  $\bar{\eta}$  gegen  $\bar{\xi}$  eine Parallele zur  $x$ -Achse ergibt (blaue Linie in Abbildung 38), die einer unteren Schranke für  $\bar{\eta}$  entspricht. Diese untere Schranke wird genau dann null, wenn die Gleichgewichtskonstante  $K_{153}$  null wird oder wenn eine der im Nenner stehenden Gleichgewichtskonstanten  $K_{146}$  und  $K_{176}$  gegen unendlich geht. Bei Letzteren handelt es sich um Bildungsreaktionen, deren Gleichgewichtskonstanten über die dazugehörigen Gibbs-Reaktionsenergien nach Gleichung (121) berechnet werden, so dass  $\Delta G \rightarrow -\infty$  gelten müsste. Das würde eine extrem exergone Reaktion bedeuten, die nicht mehr als Gleichgewichtsreaktion zu verstehen wäre. Der Vergleich mit den  $\Delta G$ -Werten aus der Literatur in den Tabellen 15 und 16 zeigt, dass dies auf keine der beiden Reaktionen (146) und (176) zutrifft. Der Fall  $K_{153} = 0$  tritt genau dann ein, wenn die im Defektgleichgewicht (Gleichung (166)) stehenden Gitterplatzanteile  $[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']$  und  $[\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet]$  null werden, wie es bei idealer Stöchiometrie der Fall ist.

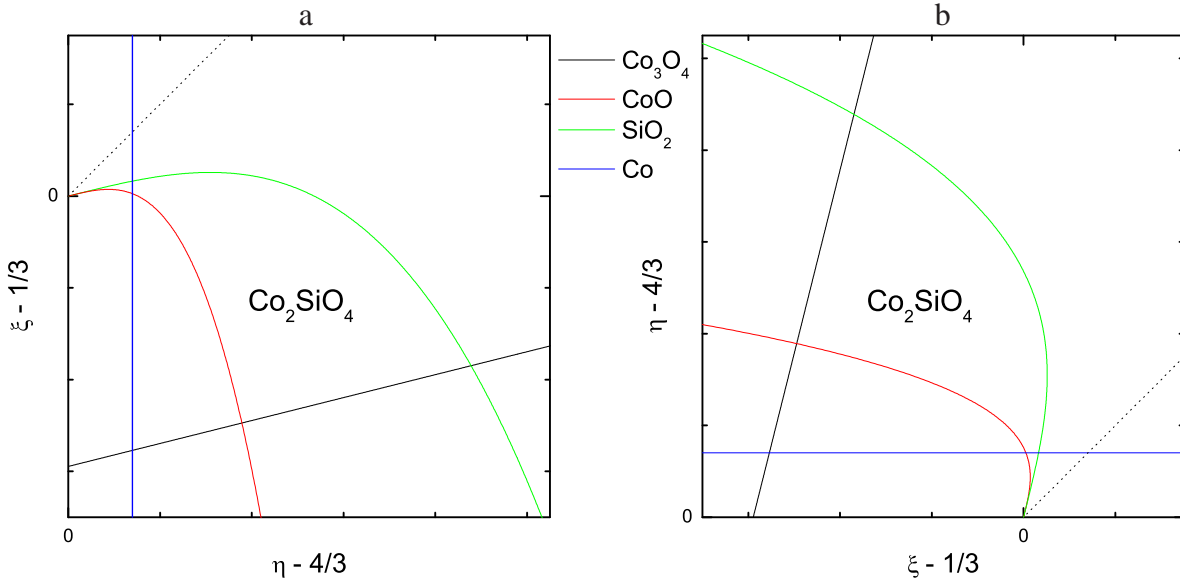


Abbildung 38: Existenzbereich von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  in der  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ - (a) und in der  $\bar{\eta}(\bar{\xi})$ -Auftragung (b) (die gestrichelte Linie ist die Winkelhalbierende des ersten und dritten Quadranten)

Die drei Funktionen  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$  in Tabelle 14 für die drei Phasengrenzen mit CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{SiO}_2$  beinhalten alle den Summanden  $\frac{1}{4}\bar{\eta}$  und einen zweiten Term. Für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist dieser zweite Summand unabhängig von  $\bar{\eta}$ , so dass sich bei der Auftragung von  $\bar{\eta}$  gegen  $\bar{\xi}$  eine Gerade ergibt (schwarze Linie in Abbildung 38). Für CoO und für  $\text{SiO}_2$  enthält der zweite Term  $\bar{\eta}^3$ , so dass die Graphen (rote und grüne Linie in Abbildung 38) der  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ -Funktionen zwei kubische Parabeln sind, die ihren Wendepunkt im Ursprung haben und die sich nur im Vorfaktor des kubischen Terms unterscheiden. Für die CoO-Phasengrenze (rote Linie) enthält dieser zusätzlich den Faktor  $K_{146}^2$ , wobei es sich um die Gleichgewichtskonstante der Bildungsreaktion des Silicats aus den Oxiden handelt. Wie aus der Tabelle 15 entnommen werden kann, ist  $K_{146}$  verhältnismäßig klein, aber größer als eins, da die dazugehörige Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G_{146}$  negativ ist.

Das Einphasengebiet des Cobaltsilicats  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  wird also in der  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ -Auftragung durch die Fläche zwischen diesen beiden kubischen Parabeln, einer Geraden und einer Parallelen zur y-Achse beschrieben. Prinzipiell lässt sich der Stabilitätsbereich sowohl in einem  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ - als auch in einem  $\bar{\eta}(\bar{\xi})$ -Graphen darstellen. Ein Vergleich beider Darstellungen ist in Abbildung 38 gezeigt, wo zusätzlich noch die Winkelhalbierende ( $f(x) = x$ ) des ersten und dritten Quadranten eingezeichnet ist. Da es sich mathematisch betrachtet um Paare von Umkehrfunktionen handelt, lassen sich die beiden Graphen durch Spiegelung an der Winkelhalbierenden ineinander überführen.

Zur Berechnung des Einphasengebiets von Fayalit wurden die oben schon erwähnten Gleichgewichtskonstanten  $K_{146}$ ,  $K_{176}$  und  $K_{177}$  von Nakamura et al. [Nakamura1983] der Literatur entnommen ([Giddings1973] und [Rizzo1969]), so dass zur numerischen Berechnung dann noch  $K_{153}$ ,  $K_{156}$  und  $K_{157}$  benötigt wurden. Allerdings sind diese drei Gleichgewichtskonstanten über die Gleichgewichtskonstante  $K_{159}$  nach Gleichung (163) miteinander gekoppelt, so dass sich

im Falle des Fayalits der thermodynamische Existenzbereich mit Hilfe der weiteren Gleichgewichtskonstanten  $K_{153}$  und  $K_{159}$  berechnen ließ, da  $K_{156}$  und  $K_{157}$  nur als Produkt  $K_{156} \cdot K_{157}$  auftreten.

In [Nakamura1983] konnte  $K_{159}$  aus thermogravimetrischen Messungen ermittelt werden. Der dort erhaltene Wert von  $5,935 \cdot 10^{-10}$  entspricht allerdings nicht der in dieser Arbeit verwendeten Gleichgewichtskonstanten  $K_{159}$  sondern  $n_{\text{O}}/(2 \cdot n_{\text{ges}}) \cdot K_{159}$ . Ersetzt man die Gleichgewichtskonstanten  $K_{153}$  und  $K_{158}$  in Gleichung (163) nach Gleichung (166) und (171), so ergibt sich

$$K_{159} = \left( \frac{[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']^2 \cdot [\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet]^4}{a(\text{O}_2) \cdot a(\text{SiO}_2)} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} \cdot a(\text{SiO}_2)^{\frac{3}{2}}}{a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}}}$$

$$\frac{n_{\text{O}}}{2 \cdot n_{\text{ges}}} \cdot K_{159} = \frac{[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']^3 \cdot [\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet]^6 \cdot [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{a(\text{O}_2)^2}. \quad (190)$$

Der in Gleichung (190) rechts stehende Ausdruck entspricht dann dem in [Nakamura1983] zur Auswertung der thermogravimetrischen Messungen verwendeten Massenwirkungsgesetz.  $K_{153}$  wurde dort nach Gleichung (183) für eine angenommene obere Stabilitätsgrenze von Fayalit mit  $\bar{\xi} = 0$  bei  $\lg a(\text{O}_2) = -9,9$  berechnet. Das in Gleichung (183) stehende Produkt  $K_{156} \cdot K_{157}$  ist dabei nach Gleichung (163) proportional zu  $K_{159}$ , so dass sich der Faktor  $n_{\text{O}}/(2 \cdot n_{\text{ges}})$  in Gleichung (183) kürzt. Die sich ergebende Gleichgewichtskonstante  $K_{153} = 5,14 \cdot 10^{-8}$  ist dann identisch mit der in [Nakamura1983] verwendeten.

### 5.2.5 Numerische Bestimmung des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat

Zur konkreten Berechnung des Einphasengebiets für Cobaltsilicat in Abhängigkeit von  $\bar{\xi}$  und  $\bar{\eta}$  bzw. von  $\bar{\xi}$  und  $\lg p(\text{O}_2)$  werden Zahlenwerte für die sechs in den Gleichungen (180) bis (183) und in der Tabelle 14 auftretenden Gleichgewichtskonstanten  $K_{146}$ ,  $K_{153}$ ,  $K_{156}$ ,  $K_{157}$ ,  $K_{176}$  und  $K_{177}$  benötigt.

In den Reaktionsgleichungen (146), (176) und (177) tauchen keine Defekte auf. Die dazugehörigen  $\Delta G$ -Werte lassen sich daher thermodynamischen Datensammlungen oder entsprechenden Publikationen entnehmen. Eine Übersicht über einige verfügbare Werte ist in den Tabellen 15 und 16 und in den Abbildungen 39 bis 42 gegeben. Unter den verwendeten Quellen befindet sich eine Datensammlung [Barin1995] und eine Habilitationsschrift [Dieckmann1983]. In letzterer wurden die Gibbs-Energien der Reaktionen (176) und (177) als Mittelwert verschiedener Quellen berechnet (u.a. wurde auch [Róg1974] mit einbezogen), so dass die hier angegebenen Fehler aus der Streuung dieses Mittelwerts resultieren und die Fehler für  $\Delta G$  und  $K$  größer sind als die Fehler jeder einzelnen Messreihe.

In der Datensammlung [Barin1995] sind Gibbs-Bildungsenergien vieler Verbindungen für verschiedene Temperaturen tabelliert, so dass sich Gibbs-Reaktionsenergien durch die Differenz der Bildungsenergien von Produkten und Edukten berechnen lassen. Zur Bestimmung von  $\Delta G$

$\Delta G_{146}$ in J/mol	$K_{146}$				Quelle
	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	Temperaturbereich
$-13\,300 \pm 1\,300$ ( $T = 1000$ °C)	$3,5 \pm 0,5$	—	—	$2,4 \pm 0,2$	[Aukrust1963]
$-11\,700 \pm 900$ ( $T = 1300$ °C)					
$-33\,330 \pm 230 + (5,73 \pm 0,17) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$11,7 \pm 0,5$	$9,3 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	[Barin1995] $827$ °C < $T$ < $1327$ °C
$-21\,700 + 5,26 \cdot \frac{T}{\text{K}}$	4,12608	3,5538	(3,1237)	(2,791)	[Kopyto2001] $797$ °C < $T$ < $1137$ °C
$(-31\,224 + 13,4475 \cdot \frac{T}{\text{K}}) \pm 120$	$3,79 \pm 0,05$	$3,06 \pm 0,04$	(2,54)	(2,16)	[O'Neill1987] $627$ °C < $T$ < $1127$ °C
$-21\,440 \pm 4\,230 + (7,11 \pm 2,22) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$3,2 \pm 2,2$	$2,8 \pm 1,8$	$2,4 \pm 1,5$	$2,2 \pm 1,3$	[Róg1974] $1000$ °C < $T$ < $1400$ °C

Tabelle 15:  $\Delta G$ -Werte und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (146)

Reaktion	$\Delta G$ in J/mol	$K$				Quelle
		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	Temperaturbereich
(176)	$-234\,570 \pm 260 + (70,8 \pm 0,3) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$(844 \pm 47) \cdot 10^3$	$(168 \pm 9) \cdot 10^3$	$(41,7 \pm 2,2) \cdot 10^3$	$(12,3 \pm 0,7) \cdot 10^3$	[Barin1995] $25\text{ °C} < T < 1327\text{ °C}$
	$-230\,695 + (68,8 \pm 0,4) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$(744 \pm 35) \cdot 10^3$	$(152 \pm 8) \cdot 10^3$	$(38,6 \pm 1,9) \cdot 10^3$	$(11,7 \pm 0,6) \cdot 10^3$	[Dieckmann1983] $700\text{ °C} < T < 1493\text{ °C}$
	$-230\,960 \pm 1050 + (68,6 \pm 0,6) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$(780 \pm 130) \cdot 10^3$	$(159 \pm 25) \cdot 10^3$	$(403 \pm 6,1) \cdot 10^3$	$(12,1 \pm 1,8) \cdot 10^3$	[Róg1974] $800\text{ °C} < T < 1400\text{ °C}$
(177)	$-204\,100 \pm 1400 + (169 \pm 2) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$0,35 \pm 0,11$	$0,086 \pm 0,027$	$0,026 \pm 0,008$	$0,0088 \pm 0,0026$	[Barin1995] $25\text{ °C} < T < 947\text{ °C}$
	$-194\,000 \pm 4000 + (159 \pm 6) \cdot \frac{T}{\text{K}}$	$0,476 \pm 0,473$	$0,125 \pm 0,121$	$0,0394 \pm 0,0372$	$0,0144 \pm 0,0133$	[Dieckmann1983] $540\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$

Tabelle 16:  $\Delta G$ -Werte und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (176) und (177)

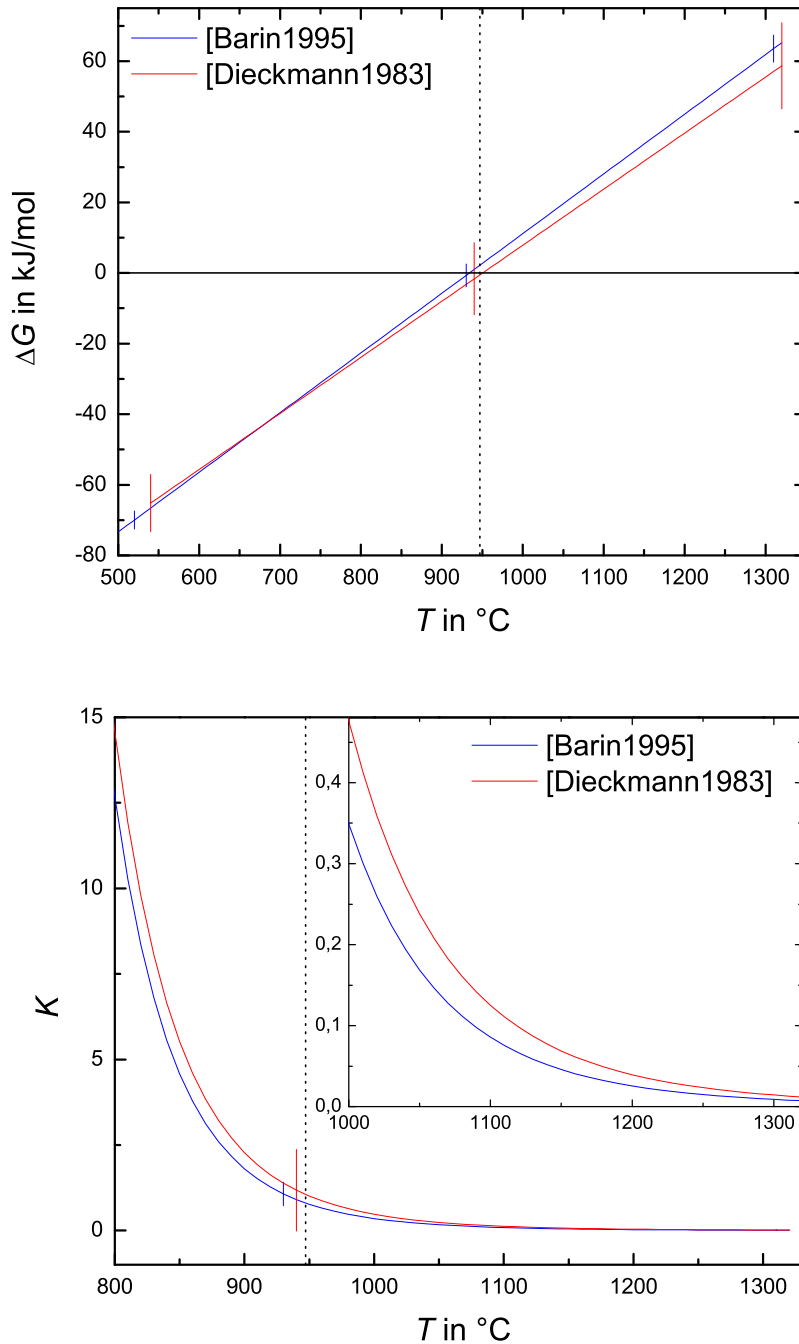


Abbildung 39: Gibbs-Energie  $\Delta G_{177}$  und Gleichgewichtskonstante  $K_{177}$  für die Reaktion (177) (die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit halber nicht für alle Temperaturen des jeweiligen Geltungsbereichs angegeben und die gestrichelte senkrechte Linie markiert die Zersetzungstemperatur von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bei der  $a(\text{O}_2) = 1$  ist)

bei nicht tabellierten Temperaturen wurde mit den tabellierten Werten eine lineare Regression durchgeführt.

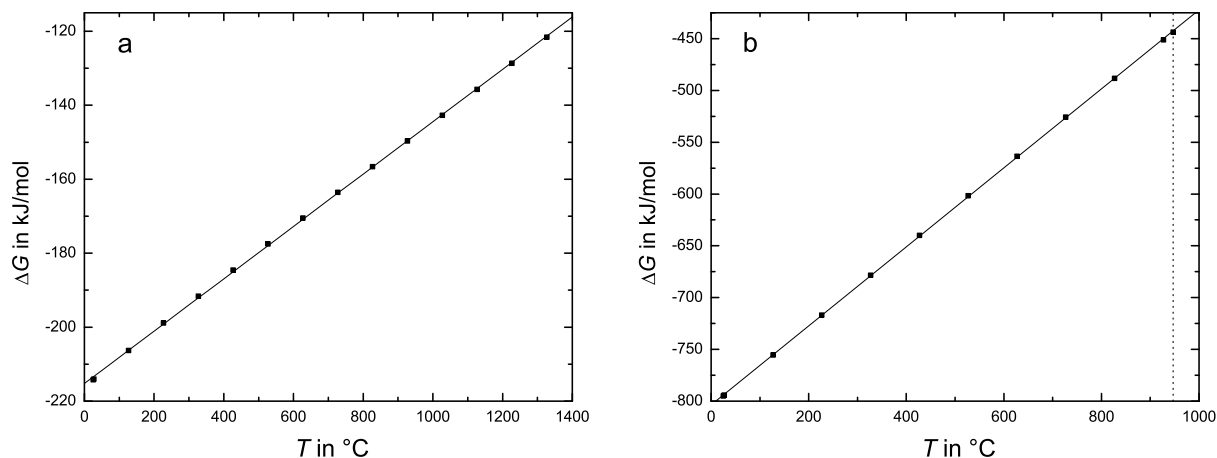


Abbildung 40: Gibbs-Bildungsenergien für  $\text{CoO}$  (a) und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b) nach [Barin1995] (die gestrichelte senkrechte Linie markiert die Zersetzungstemperatur von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , bei der  $a(\text{O}_2) = 1$  ist)

Da sich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei Standarddruck ab 947 °C zu  $\text{CoO}$  und Sauerstoff zersetzt, ergibt sich oberhalb dieser Temperatur für die Reaktion (177) eine positive Gibbs-Energie und eine Gleichgewichtskonstante kleiner als eins. Thermodynamisch bedeutet dies, dass die Sauerstoffaktivität bei der Zersetzungstemperatur genau eins und bei höheren Temperaturen größer als eins ist. Oberhalb der Zersetzungstemperatur ist der entsprechende Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  dann größer als der zur Normierung verwendete Standarddruck von 1 atm. Wie in Abbildung 39 erkennbar, wird der Vorzeichenwechsel der Gibbs-Energie durch die Daten aus [Barin1995] und aus [Dieckmann1983] bestätigt. Allerdings laufen die  $\Delta G$ -Werte dieser beiden Quellen oberhalb der Zersetzungstemperatur mit steigender Temperatur weiter auseinander, so dass sich die Gleichgewichtskonstanten bei 1300 °C - der höchsten Temperatur für die in dieser Arbeit am Cobaltsilicat ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen - um mehr als den Faktor 1,5 unterscheiden. Unterhalb von 800 °C stimmen beide Datensätze hingegen sehr gut überein.

Für die Reaktion (176) stimmen hingegen die in Abbildung 41 gezeigten Gibbs-Energien aus allen drei Quellen oberhalb von 1000 °C sehr gut überein. Anders sieht es für die Bildungsreaktion (146) des Cobaltsilicats aus den Oxiden aus, da sich, wie in Abbildung 42 zu sehen, die Ergebnisse aus der Datensammlung [Barin1995] deutlich von denen der anderen Autoren unterscheiden. Das lässt sich damit erklären, dass sich die betragsmäßig relativ kleine Gibbs-Reaktionsenergie als Differenz der betragsmäßig größeren Gibbs-Bildungsenergien von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CoO}$  und  $\text{SiO}_2$  ergibt. Somit summieren sich dann die relativ kleinen Fehler dieser drei Bildungsenergien und ergeben diese große Abweichung für die Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G_{146}$ . Der eingezeichnete relativ kleine Fehler für  $\Delta G_{146}$  ergibt sich aus der in Abbildung 43 gezeigten linearen Regression. Die in Tabelle 15 berechneten Gleichgewichtskonstanten nach [Barin1995] sind dann sogar etwa dreimal so groß wie die der anderen Quellen, so dass Erstere für die Berechnung des Einphasengebiets weniger geeignet erscheinen.



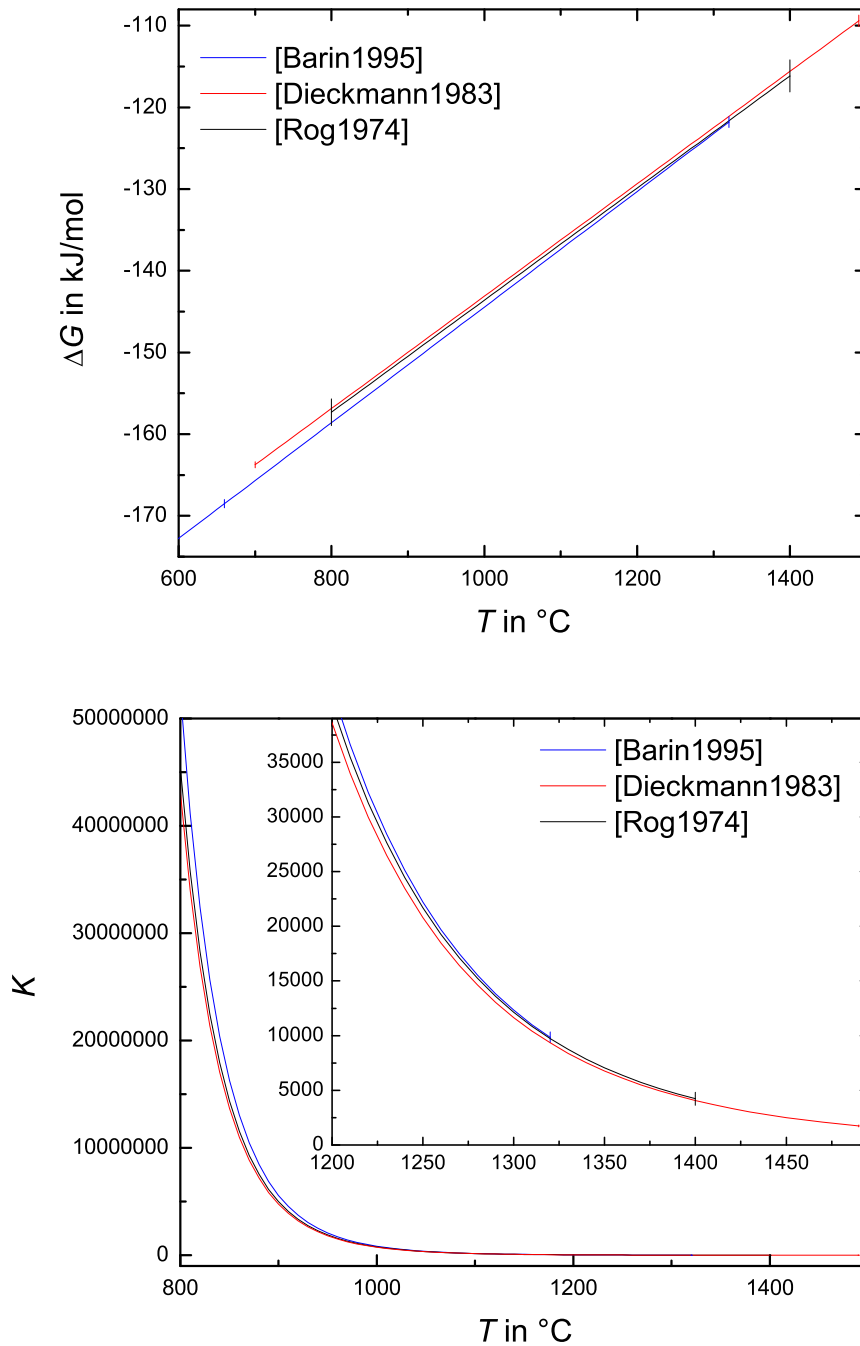


Abbildung 41: Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G$  und Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Reaktion (176) (die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit halber nicht für alle Temperaturen des jeweiligen Geltungsbereichs angegeben)

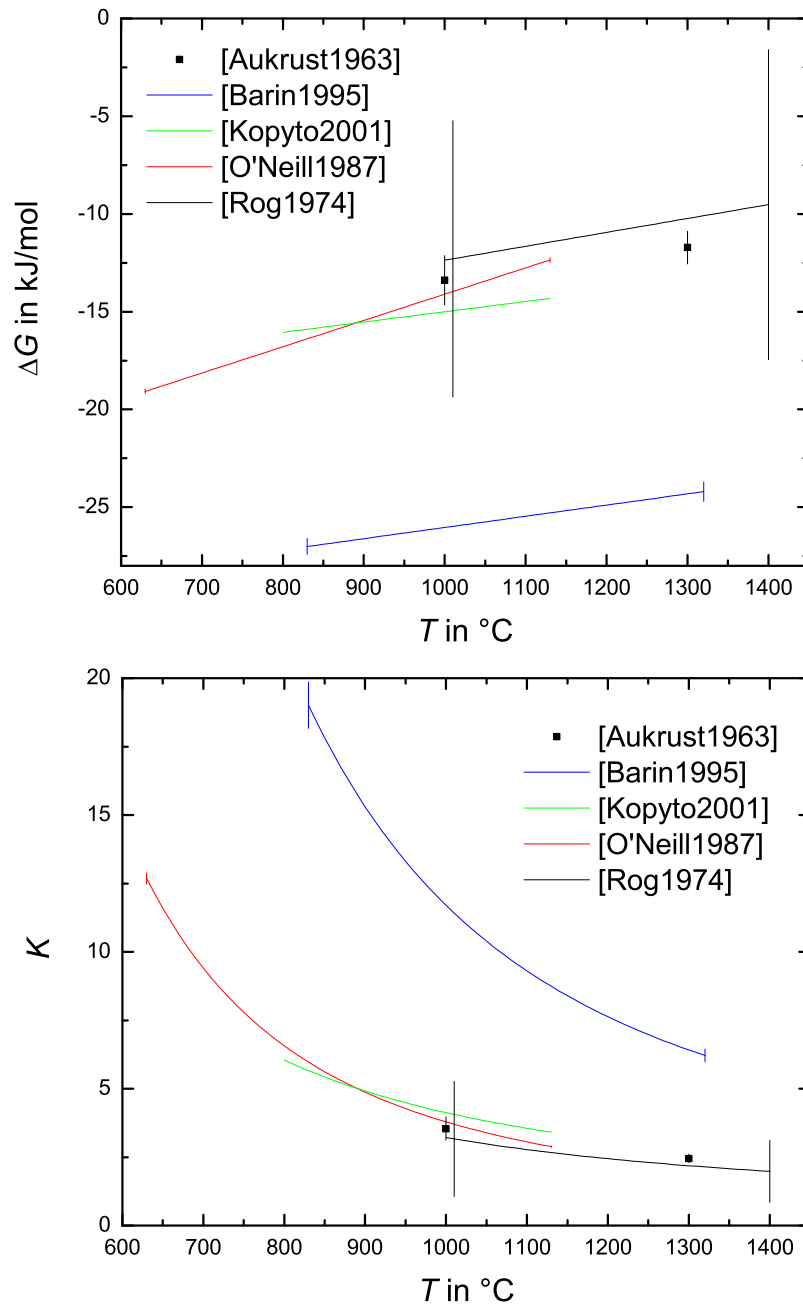


Abbildung 42: Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G_{146}$  und Gleichgewichtskonstante  $K_{146}$  für die Bildungsreaktion (146) von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  aus  $\text{CoO}$  und  $\text{SiO}_2$  (die Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit halber nur für die höchste und niedrigste Temperatur des jeweiligen Geltungsbereichs angegeben)

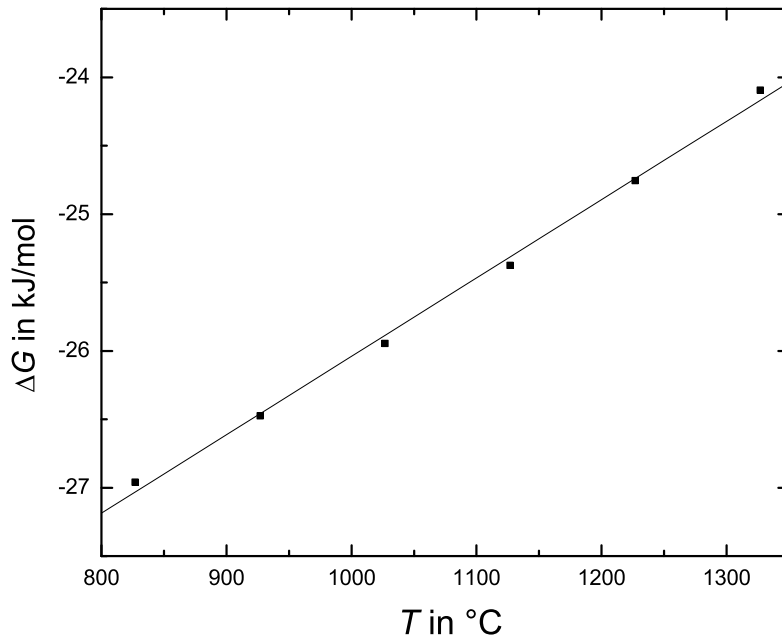


Abbildung 43: Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G_{146}$  mit Daten aus [Barin1995]

Schwieriger ist es, Werte für die Gleichgewichtskonstanten der Defektgleichgewichte (153), (156) und (157) zu ermitteln, da diese über direkte thermodynamische Messungen nicht zu bestimmen sind. Zur Bestimmung des Einphasengebiets von Cobaltsilicat lässt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{153}$  aus der von Schwier et al. [Schwier1973] bei 1100 °C bestimmten Menge von Cobaltleerstellen ermitteln. Da sich das Cobaltsilicat in den dortigen Experimenten im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  befand, gilt  $a(\text{SiO}_2) = 1$ . Aus dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichung (153) und der Elektroneutralitätsbedingung aus Gleichung (168) folgt damit

$$K_{153} = \frac{16 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^6}{p(\text{O}_2)}, \quad (191)$$

so dass sich  $K_{153}$  aus Wertepaaren für  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  und  $p(\text{O}_2)$  berechnen lässt. Die erhaltenen Werte sind zusammen mit einem weiteren Wert [Greskovich1970] in Tabelle 17 aufgeführt.

Der Wert aus [Greskovich1970] für den Gitterplatzanteil der Leerstellen bei 1145 °C entspricht insofern den Erwartungen, als dass die Leerstellenmenge mit dem Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur steigt. Der daraus berechnete  $K_{153}$ -Wert ist aber nur halb so groß wie die mit Werten aus [Schwier1973] bestimmten Gleichgewichtskonstanten. Für die weiteren Rechnungen wird daher der Mittelwert  $K_{153} = (2,22 \pm 0,15) \cdot 10^{-24}$  aus den vier Ergebnissen von [Schwier1973] für 1100 °C verwendet. Zur endgültigen Berechnung des Existenzbereichs wird dann noch entweder  $K_{159}$  oder das Produkt  $K_{156} \cdot K_{157}$  benötigt, da diese nach Gleichung (163)

$T$ in $^{\circ}\text{C}$	$p(\text{O}_2)$ in atm	$\left[V''_{\text{Co}^{2+}}\right]$ in $10^{-5}$	$K_{153}$ in $10^{-24}$	Index	Quelle
1100	0,000 28	1,82	2,05	a	[Schwier1973]
	0,002	2,56	2,27	b	
	0,02	3,79	2,38	c	
	0,2	5,48	2,17	d	
1145	1	6,50	1,21	e	[Greskovich1970]

Tabelle 17: Gitterplatzanteil der Cobaltleerstellen und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (153)

$T$ in $^{\circ}\text{C}$	$p(\text{O}_2)$ in atm	$\left[V''_{\text{Co}^{2+}}\right]$ in $10^{-5}$	$K_{159}$ in $10^{-40}$	Index	Quelle
1100	0,000 28	1,82	10,58	a	[Schwier1973]
	0,002	2,56	6,56	b	
	0,02	3,79	3,29	c	
	0,2	5,48	1,31	d	
1100	$p_{\text{ox}} = 1480$	24,77	0,0843	f	Extrapolation von
	$p_{\text{red}} = 1,42 \cdot 10^{-11}$	0,108	2370	g	[Schwier1973]

Tabelle 18: Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (159) unter der Annahme, dass beim angegebenen  $p(\text{O}_2)$ -Wert  $\bar{\xi} = 0$  ist

gekoppelt sind. Das Massenwirkungsgesetz der Reaktion (159) für Cobaltsilicat im Gleichgewicht mit Siliciumdioxid - also für  $a(\text{Co}_2\text{SiO}_4) = a(\text{SiO}_2) = 1$  - lautet

$$K_{159} = \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})^3 \cdot (\text{Co}'\text{Co}^\bullet) \cdot (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}})^6}{a(\text{O}_2)^2 \cdot \left(\text{Co}^x_{\text{Co}^{2+}}\right)^{10} \cdot \left(\text{Si}^x_{\text{Si}^{4+}}\right)} \quad (192)$$

$$= \frac{[V''_{\text{Co}^{2+}}]^3 \cdot [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]^6}{2 \cdot a(\text{O}_2)^2}. \quad (193)$$

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung für die vollständige Assoziation der Cobaltionen im Siliciumteilgitter (Gleichung (168)) folgt

$$K_{159} = \frac{2^5 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^9 \cdot [\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}}}{a(\text{O}_2)^2}. \quad (194)$$

Der Gitterplatzanteil des Assoziats ergibt sich durch Umstellen von Gleichung (165) zu

$$[\text{Co}'\text{Co}^\bullet]_{\text{Si}} = \frac{2}{3} [V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3\bar{\xi}, \quad (195)$$

woraus

$$K_{159} = \frac{2^5 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^9 \cdot \left(\frac{2}{3} [V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3\bar{\xi}\right)}{a(\text{O}_2)^2} \approx \frac{2^5 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^9 \cdot \left(\frac{2}{3} [V''_{\text{Co}^{2+}}] - 3\bar{\xi}\right)}{\left(\frac{p(\text{O}_2)}{\text{atm}}\right)^2} \quad (196)$$

resultiert, so dass sich  $K_{159}$  aus Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  und Leerstellengitterplatzanteil  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  berechnen ließe, wenn das dazugehörige  $\bar{\xi}$  bekannt wäre. Letzteres ist aber nicht der Fall. Da die Leerstellenkonzentrationen in [Schwier1973] und [Greskovich1970] für  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  bestimmt wurden, ändert sich mit der Sauerstoffaktivität auch der Wert von  $\bar{\xi}$ , da  $\bar{\xi}$  für  $a(\text{SiO}_2) = 1$  nach Gleichung (183) von der Sauerstoffaktivität abhängt.

Unter der Annahme, dass  $\bar{\xi} \ll [V''_{\text{Co}^{2+}}]$  ist, vereinfacht sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{159}$  weiter zu

$$K_{159} = \frac{2^6 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}]^{10}}{3 \cdot a(\text{O}_2)^2}. \quad (197)$$

Aus den in [Schwier1973] und [Greskovich1970] publizierten Wertepaaren von  $p(\text{O}_2)$  und  $[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  ergeben sich die in Tabelle 18 stehenden Werte für die Gleichgewichtskonstante  $K_{159}$ . Im Gegensatz zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{153}$  streuen diese Werte aber nicht um einen Mittelwert und es lässt sich keine Aussage darüber treffen, für welchen Sauerstoffpartialdruck  $\bar{\xi} \ll [V''_{\text{Co}^{2+}}]$  wahrscheinlicher ist.

Es lässt sich jedoch vermuten, dass für  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  der Fall  $\bar{\xi} = 0$  zwischen den Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücken der Oxidation  $p_{\text{ox}}$  und Reduktion  $p_{\text{red}}$  eintritt. Andernfalls wäre Cobaltsilicat mit  $\bar{\xi} = 0$ , also einem Co:Si-Verhältnis von 2:1 thermodynamisch nicht stabil. Zur Berechnung von  $K_{159}$  für die beiden Grenzfälle, dass  $\bar{\xi} = 0$  bei

$p_{\text{ox}}$  bzw. bei  $p_{\text{red}}$  gilt, wird noch der dazugehörige Leerstellengitterplatzanteil  $[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$  benötigt. Dieser kann durch Extrapolation aus den  $p(\text{O}_2)/[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$ -Wertepaaren von [Schwier1973] gewonnen werden. Die dazu nötige doppelt logarithmische Auftragung von  $[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$  über  $p(\text{O}_2)$  ist mit der dazugehörigen Ausgleichsgeraden in Abbildung 44 gezeigt.

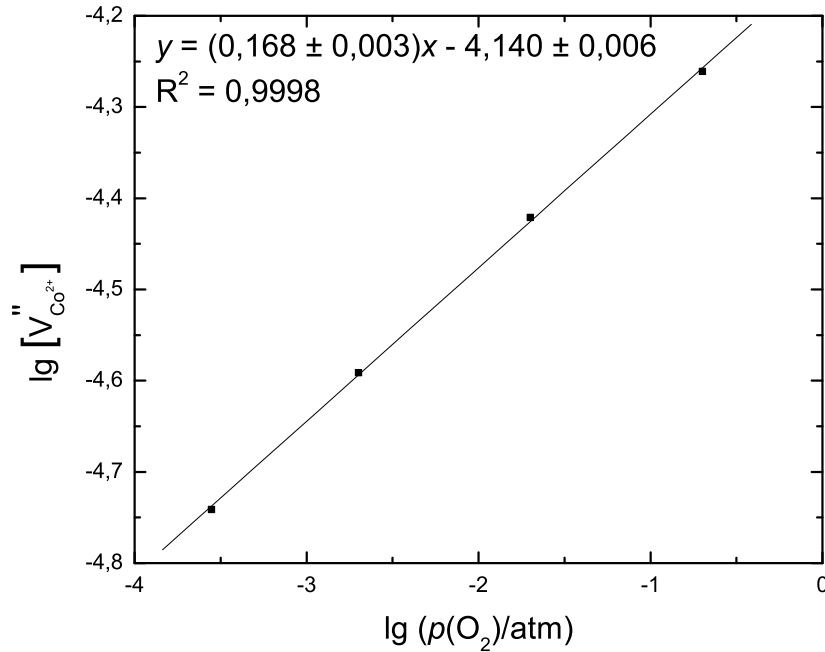


Abbildung 44: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des Leerstellengitterplatzanteils  $[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]$  bei 1100 °C nach [Schwier1973]

Die verwendeten Daten werden sehr gut durch die Ausgleichsgerade beschrieben, so dass für die  $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leerstellenkonzentration

$$(\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}) \propto [\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}] \propto \left( \frac{p(\text{O}_2)}{\text{atm}} \right)^{\frac{1}{5,94 \pm 0,09}}$$

folgt. Diese Abhängigkeit entspricht dem Erwartungswert nach dem Massenwirkungsgesetz der Gleichung (153). Das war zu erwarten, da die Berechnung von  $K_{153}$  mit den gleichen Daten konsistente Ergebnisse gebracht hat. Die sich unter der Annahme, dass  $\bar{\xi}$  bei  $p_{\text{ox}}$  bzw. bei  $p_{\text{red}}$  null wird, ergebenden Werte für  $K_{159}$  sind ebenfalls in Tabelle 18 aufgeführt.

Insgesamt unterscheiden sich der größte und der kleinste Wert für die Gleichgewichtskonstanten aus den Werten von [Schwier1973] etwa um den Faktor 10. Die Gleichgewichtskonstante für den Extremfall, dass bei  $p_{\text{ox}}$   $\bar{\xi} = 0$  ist, liegt etwa bei einem Fünfzehntel des kleinsten Wertes (d). Für das andere Extrem ( $\bar{\xi} = 0$  bei  $p_{\text{red}}$ ) ist  $K_{159}$  über 200-mal größer als der größte Wert (a). Mit der Annahme, dass Cobaltsilicat mit  $\bar{\xi} = 0$  zwischen  $p_{\text{red}}$  und  $p_{\text{ox}}$  existiert, lässt sich der Erwartungswert auf das Intervall  $8,43 \cdot 10^{-42} < K_{159} < 2,37 \cdot 10^{-37}$  einschränken.

Ein genauer Wert für  $K_{159}$  lässt sich nur bestimmen, wenn  $p(\text{O}_2)/[\text{V}''_{\text{Co}^{2+}}]/\bar{\xi}$ -Wertetripel bekannt sind. Alternativ könnte  $\bar{\xi}$  auch aus der relativen Änderung der Kationenleerstellenmenge berechnet werden, die sich beispielsweise aus thermogravimetrischen Messungen bestimmen

lässt. Tsai et al. [Tsai2002] konnten daher  $\bar{\xi}$ -Werte und Gleichgewichtskonstanten für Fayalit und andere eisen- und magnesiumhaltige Olivine bestimmen. Für cobalthaltige Olivine sind aber bisher keine derartigen Experimente bekannt.

Der Stabilitätsbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C wird daher exemplarisch für die  $K_{159}$ -Werte aus Tabelle 18 berechnet, die alle in dem oben angegebenen Intervall liegen. Zusätzlich wird der Stabilitätsbereich für den willkürlich angenommenen Wert  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  berechnet. Die Werte der für letztere Berechnung verwendeten Gleichgewichtskonstanten und die sich daraus ergebenden Funktionen für  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$  und  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$  stehen in den Tabellen 19 und 20. Zum Vergleich sind die Zahlenwerte angegeben, mit denen das Einphasengebiet von Fayalit bei 1130 °C in [Nakamura1983] berechnet wurde.

	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$
Quelle	diese Arbeit	[Nakamura1983]
$T$ in °C	1100	1130
$K_{146}$	$3,06 \pm 0,04$	3,534
$K_{153}$	$(2,22 \pm 0,15) \cdot 10^{-24}$	$5,14 \cdot 10^{-8}$
$K_{156}K_{157} = K_{153}^{-\frac{3}{2}}K_{159}$	$(1,684 \pm 0,018) \cdot 10^{-4}$	25,47
$K_{159}$	$5,57 \cdot 10^{-41}$	$2,968 \cdot 10^{-10}$
$K_{176}$	$1,518 \cdot 10^5$	$2,626 \cdot 10^6$
$K_{177}$	0,1389	$1,34 \cdot 10^5$
$\lg(p_{\text{ox}}/\text{atm})$	3,171	-8,609
$\lg(p_{\text{red}}/\text{atm})$	-10,85	-13,39

Tabelle 19: Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtssauerstoffpartialdrücke für Oxidation und Reduktion zur Berechnung des thermodynamischen Existenzbereichs von Cobaltsilicat für  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  bei 1100 °C aus Abbildung 46 und für Fayalit bei 1130 °C aus [Nakamura1983] (sofern kein Fehler mit angegeben ist oder die Werte nicht explizit in [Nakamura1983] aufgeführt wurden, sind jeweils vier signifikante Stellen angegeben, von denen die letzte gerundet ist)



	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$
$T$ in °C	1100	1130
$\bar{\eta}_{\text{Co/Fe}}$ in $10^{-7}$	9,95	2010
$\bar{\xi}_{\text{CoO/FeO}}(\bar{\eta})$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 4,01 \cdot 10^8 \bar{\eta}^3$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 5,33 \cdot 10^6 \bar{\eta}^3$
$\bar{\xi}_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4}(\bar{\eta})$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 0,000432$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 0,000842$
$\bar{\xi}_{\text{SiO}_2}(\bar{\eta})$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 4,29 \cdot 10^7 \bar{\eta}^3$	$\frac{\bar{\eta}}{4} - 426000 \bar{\eta}^3$
$\bar{\xi}_{\text{Co/Fe}}(\lg a)$	$2,49 \cdot 10^{-7}$ $-2,10 \cdot 10^{11} \cdot 10^{\lg a \cdot 2}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$ $-2,04 \cdot 10^{21} \cdot 10^{\lg a \cdot 2}$
$\bar{\xi}_{\text{CoO/FeO}}(\lg a)$	$1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{6}}$ $-6,00 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{2}}$	$0,00692 \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{6}}$ $-113 \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{2}}$
$\bar{\xi}_{\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4}(\lg a)$	$1,07 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{2}{9}} - 0,000432$	$0,0257 \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{2}{9}} - 0,000842$
$\bar{\xi}_{\text{SiO}_2}(\lg a)$	$1,60 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{6}}$ $-1,12 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{2}}$	$0,00854 \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{6}}$ $-17,0 \cdot 10^{\lg a \cdot \frac{1}{2}}$

Tabelle 20:  $\bar{\xi}(\bar{\eta})$ - und  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Funktionen zur Berechnung des thermodynamischen Existenzbereichs von Cobaltsilicat für  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  bei 1100 °C aus Abbildung 46 und für Fayalit bei 1130 °C aus [Nakamura1983] (es sind jeweils drei signifikante Stellen angegeben, von denen die letzte gerundet ist)

In Abbildung 45 ist der sich ergebende Stabilitätsbereich für  $K_{159} = 8,43 \cdot 10^{-42}$ , also die sich für  $\bar{\xi} = 0$  bei  $p_{\text{red}} = 1,42 \cdot 10^{-11}$  atm ergebende Gleichgewichtskonstante, gezeigt. Der Stabi-

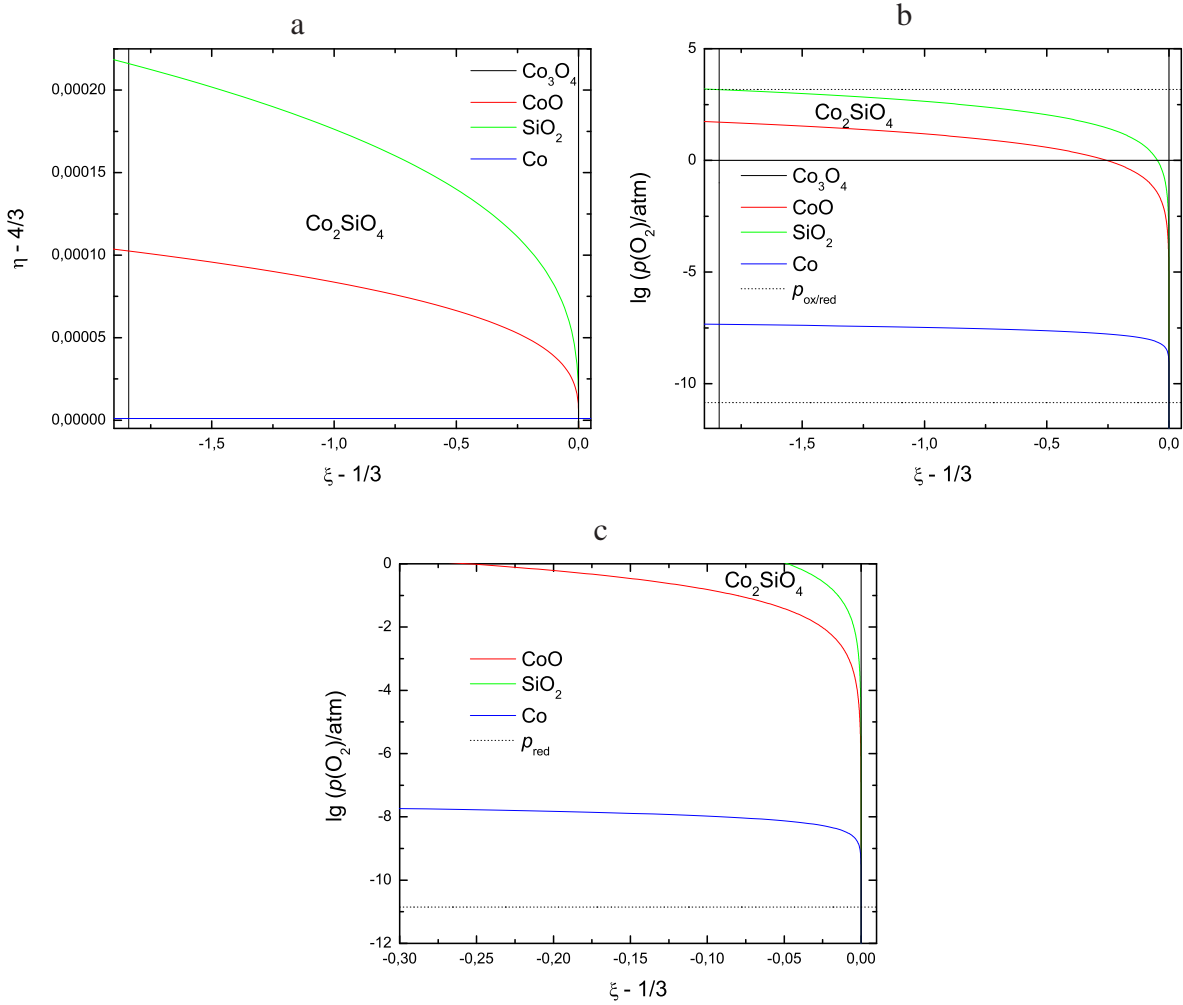


Abbildung 45: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  (a) und von  $\lg p(\text{O}_2)$  und  $\bar{\xi}$  (b und c) für  $\bar{\xi} = 0$  bei  $p_{\text{red}} = 1,42 \cdot 10^{-11}$  atm (in c ist der Bereich  $\lg a(\text{O}_2) < 0$  vergrößert gezeigt)

litätsbereich beginnt dabei sehr weit im Negativen bei etwa  $\bar{\xi} = -1,84$ .  $\xi$  als Stoffmengenverhältnis ist jedoch eine positive Größe (siehe Gleichung (128)), so dass  $\bar{\xi} > -1/3$  gilt. Dadurch lässt sich der zu erwartende Wertebereich von  $K_{159}$  weiter einschränken, indem man die untere Schranke der  $\bar{\xi}_{\text{Co}_3\text{O}_4}(\lg a(\text{O}_2))$ -Funktion (Gleichung (182), schwarze Linie in Abbildung 45) auf  $\bar{\xi} = -1/3$  festlegt. Daraus folgt zusammen mit Gleichung (163)

$$-\frac{1}{6} \cdot \frac{K_{146}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{159}}{K_{153}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{177}} \cdot \frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{ges}}} > -\frac{1}{3} \quad (198)$$

$$K_{159} < \frac{K_{153}^{\frac{3}{2}} \cdot K_{177}}{2 \cdot K_{146}^{\frac{3}{2}}} \quad (199)$$

Mit den in Tabelle 19 angegebenen Gleichgewichtskonstanten für Cobaltsilicat ergibt sich daraus der Erwartungsbereich  $8,43 \cdot 10^{-42} < K_{159} < 4,29 \cdot 10^{-38}$ . Die anderen in Tabelle 18 angegebenen Werte für  $K_{159}$  und der willkürlich angenommene Wert  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  liegen also weiterhin im zu erwartenden Wertebereich. Der für  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  resultierende Existenzbereich für Cobaltsilicat ist in der Abbildung 46 gezeigt. Die Stabilitätsbereiche für die beiden Extremfälle  $K_{159} = 4,29 \cdot 10^{-38}$  bzw.  $K_{159} = 8,43 \cdot 10^{-42}$  sind in Abbildung 47 bzw. 48 gezeigt. Die theoretischen Stabilitätsbereiche für die anderen  $K_{159}$ -Werte aus Tabelle 18 (a bis d) sind im Anhang B aufgeführt.

Wie zu erwarten, unterscheiden sich die den Stabilitätsbereich begrenzenden Funktionen für Cobaltsilicat deutlich von denen für Fayalit. Insbesondere der  $\bar{\eta}$ -Wert für die Phasengrenze zum Cobalt liegt deutlich unter dem entsprechenden Wert für  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , wodurch die Schnittpunkte dieser Phasengrenze mit den Grenzen zu  $\text{CoO}$  und  $\text{SiO}_2$  für Cobaltsilicat (Abbildung 46) in einem  $\bar{\eta}$ - bzw.  $\lg a(\text{O}_2)$ -Bereich liegen, in dem Letztere sehr ähnlich sind. Anders gesagt, existiert Cobaltsilicat direkt oberhalb des Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks der Reduktion nur in einem sehr engen positiven  $\bar{\xi}$ -Bereich. Das bedeutet aber auch, dass ein Cobaltsilicat-kristall mit negativem  $\bar{\xi}$  bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck  $\text{CoO}$  ausscheidet. Anschließend bewegt man sich im  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Diagramm des Existenzbereichs (Abbildung 46) auf der roten Linie, da  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CoO}$  im Gleichgewicht sind. Bei weiterer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks wird  $\bar{\xi}$  dann positiv, bevor die Reduktion zum Metall einsetzt.

Wie in den Abbildungen 45 bis 48 gezeigt, umfasst das Einphasengebiet zwischen der roten (Gleichgewicht mit  $\text{CoO}$ ) und der grünen (Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$ ) Linie für negative  $\bar{\xi}$  etwa einen Sauerstoffaktivitätsbereich von anderthalb Größenordnungen, so dass nur in diesem Bereich Messungen bei konstantem  $\bar{\xi}$  möglich sind. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck wird ansonsten  $\text{SiO}_2$  und bei niedrigerem Partialdruck  $\text{CoO}$  ausgeschieden. Interessant ist auch, dass ein Großteil des Einphasengebietes in Abbildung 46 bei  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) > 0$  liegt, was mit  $p(\text{O}_2) > 1 \text{ atm}$  einen Sauerstoffüberdruck bedeutet. In Abbildung 46 c und d ist daher der Stabilitätsbereich für Sauerstoffaktivitäten unterhalb von eins vergrößert gezeigt und in d sind zusätzlich die Sauerstoffpartialdrücke für die vier Wertepaare aus [Schwier1973] eingezeichnet. Da wie oben schon erwähnt diese Wertepaare im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  bestimmt wurden, sind die vier Punkte so eingezeichnet, dass sie auf der Phasengrenze  $\text{Co}_2\text{SiO}_4/\text{SiO}_2$  (grüne Linie) liegen.

Rein qualitativ ähneln die anderen im Anhang B in den Abbildungen 80 bis 82 gezeigten Existenzbereiche stark dem hier in Abbildung 46 gezeigten. Die veränderte Lage des Einphasengebietes ist auf die Art der Berechnung von  $K_{159}$  zurückzuführen, bei der angenommen wurde, dass  $\bar{\xi}$  für die der Literatur ([Greskovich1970] und [Schwier1973]) entnommenen  $p(\text{O}_2)/[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']$ -Wertepaare für  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  null wird. Dadurch folgt, dass die grüne  $\text{SiO}_2/\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Phasengrenze die y-Achse beim zur Berechnung von  $K_{159}$  verwendeten  $p(\text{O}_2)$ -Wert schneiden sollte.

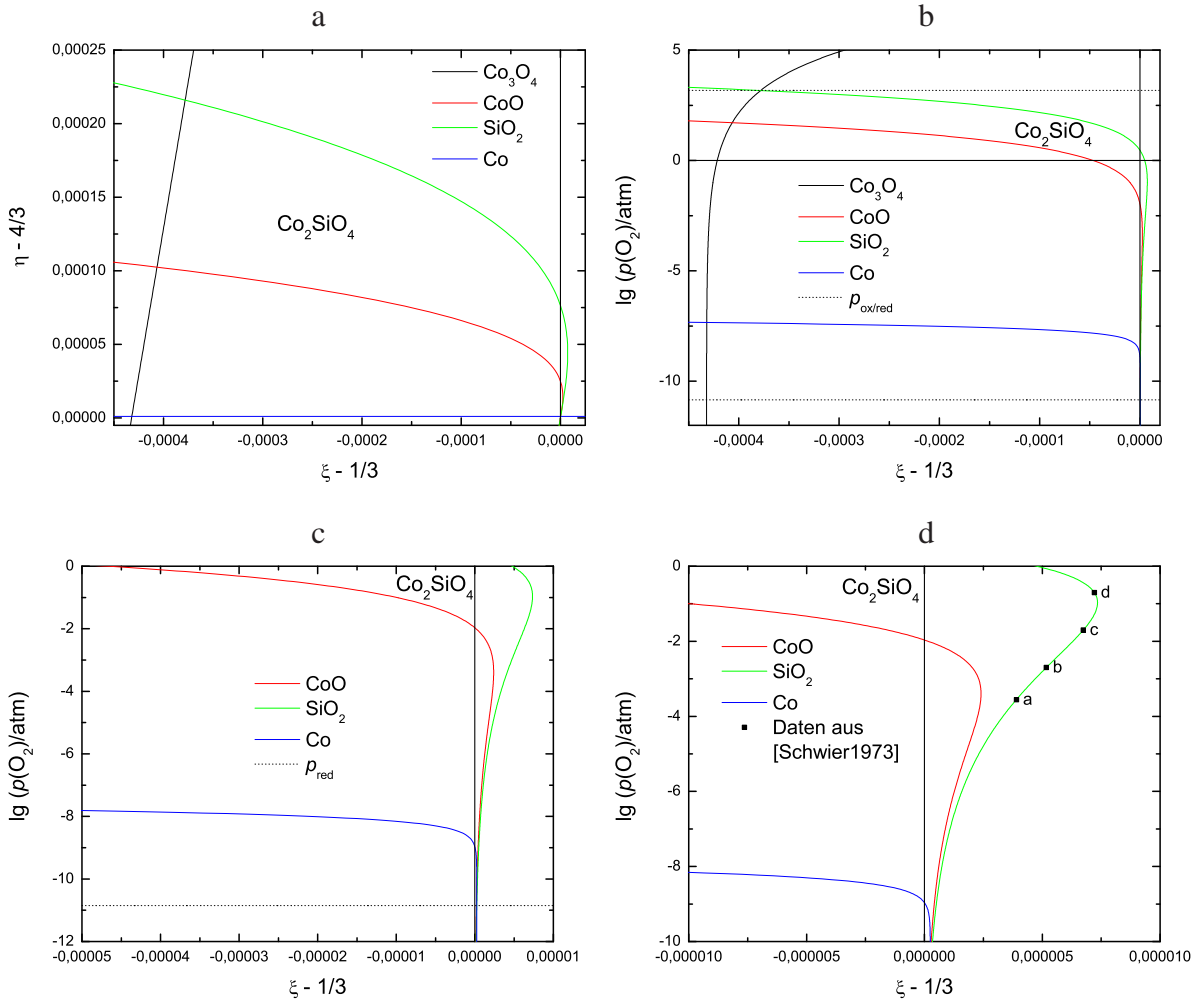


Abbildung 46: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat für  $K_{159} = 5,57 \cdot 10^{-41}$  bei 1100 °C in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  (a) und in Abhängigkeit von  $\lg a(\text{O}_2)$  und  $\bar{\xi}$  (b, c und d),  
 c: Stabilitätsbereich für  $\lg a(\text{O}_2) < 0$ ,  
 d: die Punkte a bis d gehören hier zu den vier Sauerstoffaktivitäten, für die in [Schwier1973]  $\left[V''_{\text{Co}^{2+}}\right]$  bestimmt wurde (siehe Tabelle 18)

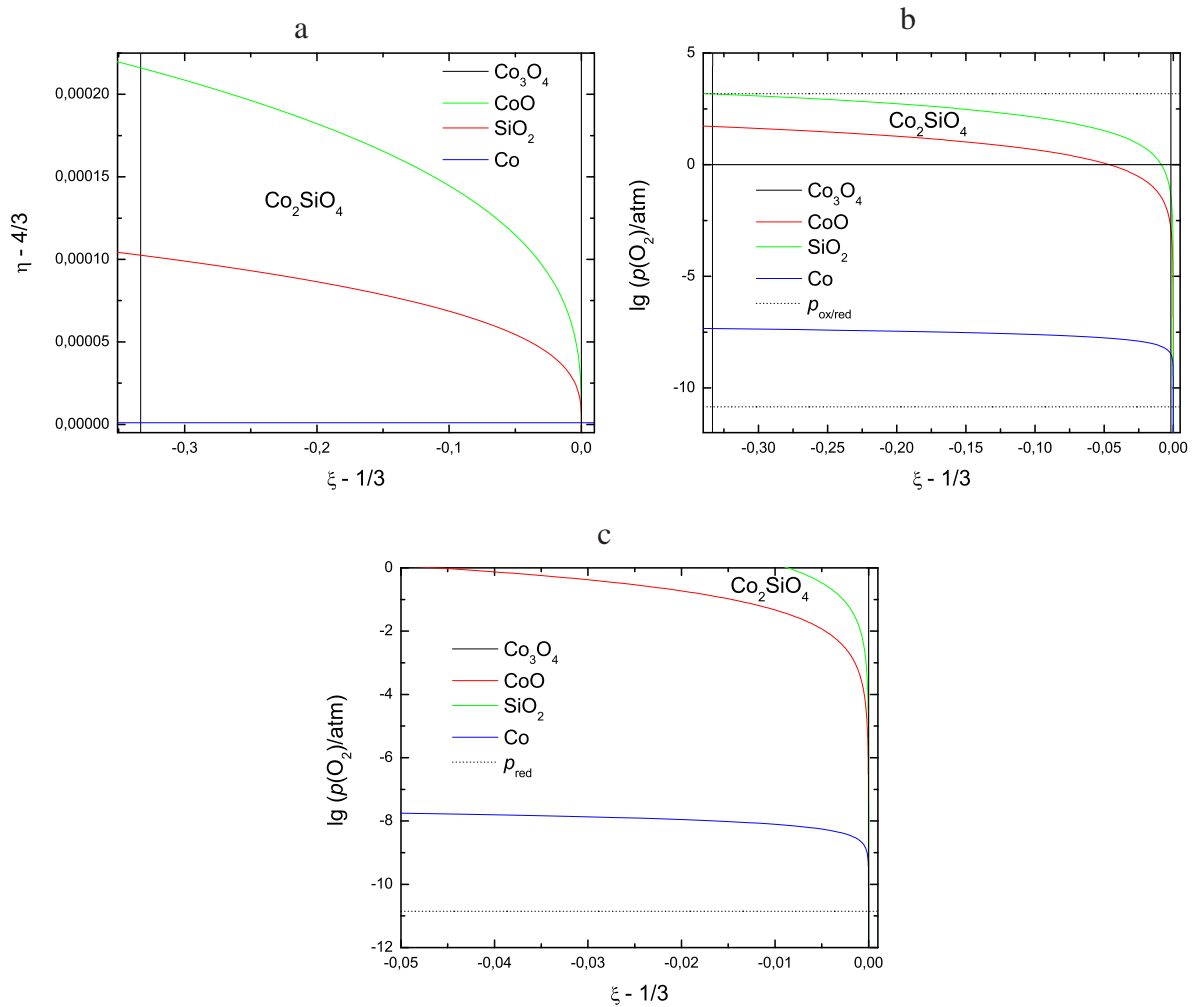


Abbildung 47: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei  $1100^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  (a) und von  $\lg p(\text{O}_2)$  und  $\bar{\xi}$  (b und c) für  $K_{159} = 4,29 \cdot 10^{-38}$  (in c ist der Bereich  $\lg a(\text{O}_2) < 0$  vergrößert gezeigt)

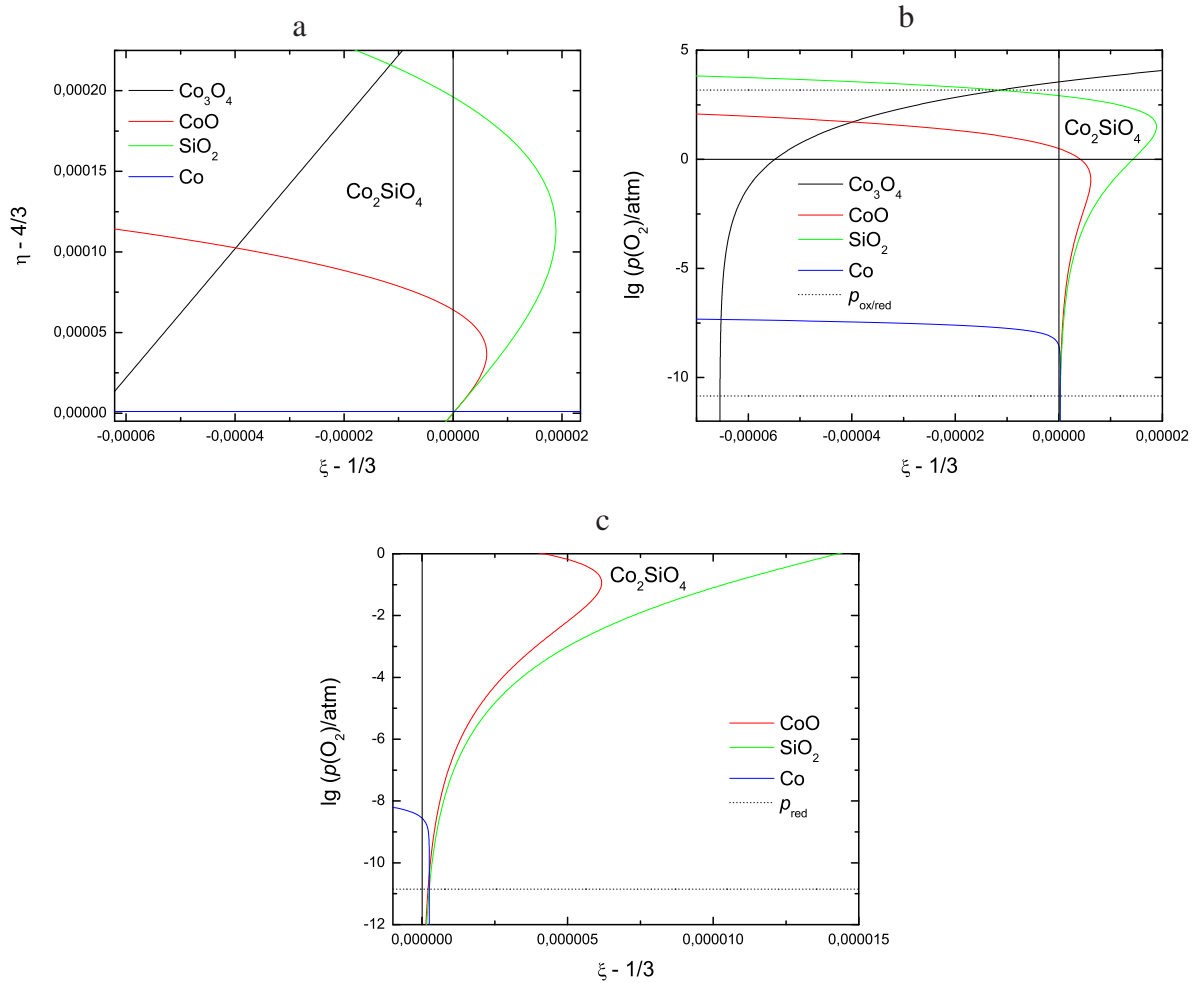


Abbildung 48: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  (a) und von  $\lg p(\text{O}_2)$  und  $\bar{\xi}$  (b und c) für  $K_{159} = 8,43 \cdot 10^{-42}$ , d.h.  $\bar{\xi} = 0$  bei  $p_{\text{ox}} = 1480 \text{ atm}$  (in c ist der Bereich  $\lg a(\text{O}_2) < 0$  vergrößert gezeigt)

Analytisch betrachtet entspricht dieser Schnittpunkt der Nullstelle der in Gleichung (183) stehenden  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Funktion, die bei

$$\lg a(\text{O}_2) = \lg \frac{K_{153}^5}{3^3 \cdot 2^2 \cdot K_{159}^3} \quad (200)$$

liegt. Ersetzt man die beiden hier stehenden Gleichgewichtskonstanten über die dazugehörigen vereinfachten Massenwirkungsgesetze (Gleichungen (191) und (197)), so kürzen sich die Defektkonzentrationen und Konstanten und es ergibt sich die wahre Aussage  $\lg a(\text{O}_2) = \lg a(\text{O}_2)$ . Da jedoch in den hier gezeigten Berechnungen für  $K_{153}$  ein Mittelwert verwendet wurde, ergibt sich numerisch eine kleine Abweichung der Nullstelle von  $\bar{\xi}_{\text{SiO}_2}(\lg a(\text{O}_2))$  gegenüber dem verwendeten  $\lg a(\text{O}_2)$ -Wert, für den  $\bar{\xi} = 0$  gesetzt wird. Die Annahme  $\bar{\xi} = 0$  für den zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{159}$  nach Gleichung (197) verwendeten  $p(\text{O}_2)$ -Wert ist also nur dann identisch mit der Festlegung der Nullstelle von  $\bar{\xi}_{\text{SiO}_2}$  auf einen bestimmten Sauerstoffpartialdruck, wenn für  $K_{153}$  und  $K_{159}$  das gleiche  $p(\text{O}_2)/[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']$ -Wertepaar verwendet wird.

Dies wird besonders deutlich für den Fall, dass  $\bar{\xi}$  bei  $p_{\text{ox}}$  null wird (Abbildung 48), da dort gut zu sehen ist, dass der Schnittpunkt der Phasengrenzen zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei negativem  $\bar{\xi}$  liegt. Die Festlegung dieses Schnittpunkts auf die y-Achse würde also zu einem etwas anderen  $K_{159}$  führen. Sehr gut ist außerdem die Übereinstimmung des für die Praxis bedeutsamen Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucks der Reduktion mit dem nach [Barin1995] bestimmten Wert (siehe Abbildung 36), der für 1100 °C bei  $\lg a(\text{O}_2) = \lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -11,47$  liegt. In den hier gezeigten  $\bar{\xi}(\lg a(\text{O}_2))$ -Diagrammen ist  $\lg(p(\text{O}_2)/\text{atm}) = -10,85$ , so dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten eine irreversible Reduktion unwahrscheinlich erscheint, da nur Sauerstoffpartialdrücke eingestellt wurden, die etwa eine Größenordnung über der nach [Barin1995] berechneten Reduktionsgrenze lagen.

Da der Stabilitätsbereich bei konstantem  $\bar{\xi}$  sehr viel kleiner ist als der Bereich zwischen Oxidation und Reduktion des Cobalts, wird es in der Praxis kaum möglich sein, sich nur im Einphasengebiet zu bewegen. Durch die Flüchtigkeit von  $\text{CoO}$ , die begrenzte Einwaagegenauigkeit und Reinheit der verwendeten Chemikalien, ist es außerdem nur schwer möglich,  $\bar{\xi}$  bei der Herstellung von Cobaltsilicat-Einkristallen zu kontrollieren. Die bisherigen Versuche in der Arbeitsgruppe von Professor Dieckmann an der Cornell University, Cobaltsilicat mit  $\bar{\xi} = 0$  herzustellen, wurden daher zu Gunsten von Einkristallen mit einem  $\text{SiO}_2$ -Überschuss von 1,5 % [Tang2011] eingestellt.

Wie schon erwähnt, kann bei jeder Hochtemperaturbehandlung weiteres  $\text{CoO}$  den Kristall verlassen, so dass durch einen von Anfang an vorhandenen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss sichergestellt ist, dass sich der Kristall stets im Gleichgewicht mit Siliciumdioxid befindet und man sich so in den hier gezeigten Phasendiagrammen immer auf der grünen Linie bewegt. Es ist dann kein weiterer Kontakt mit Quarz nötig, um die Siliciumdioxid-Aktivität auf eins festzulegen. Der Vorteil gegenüber dem Gleichgewicht mit  $\text{CoO}$  ist auch, dass  $\text{SiO}_2$ , selbst wenn es überwiegend auf der



Kristalloberfläche ausgeschieden würde, die Messung der elektrischen Leitfähigkeit praktisch nicht beeinflusst.  $\text{CoO}$  hingegen weist eine etwa hundertmal größere Leitfähigkeit als Cobaltsilicat auf [Lange1997], so dass bei einem  $\text{CoO}$ -Überschuss bzw. bei  $\text{CoO}$ -Ausscheidungen ein Einfluss auf die Messungen nicht auszuschließen wäre.

Problematisch wäre höchstens eine vollständige Bedeckung der Probenoberfläche mit Siliciumdioxid, weil dadurch der Sauerstoffeinbau und -ausbau bei den durchgeführten Relaxationsexperimenten behindert würde. Die routinemäßig aufgenommenen Rasterlektronenmikroskopaufnahmen der Proben vor und nach diesen Experimenten ergaben aber keinerlei Hinweise auf signifikante Mengen von ausgeschiedenem  $\text{SiO}_2$ . Insgesamt lässt sich festhalten, dass die durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen allesamt innerhalb des Existenzbereichs von Cobaltsilicat durchgeführt wurden und es höchstens zu einer Separierung minimaler Mengen von  $\text{SiO}_2$  gekommen sein kann, die die Messung der Leitfähigkeit in der Praxis nicht beeinflussen sollte.

### 5.2.6 Weitere Einflüsse auf die Stabilität und Stöchiometrie von Cobaltsilicat

Bei Temperaturen oberhalb von etwa  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  aber noch unterhalb des Schmelzpunkts von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , der bei  $1417\text{ }^\circ\text{C}$  liegt [Barin1995] (in [CRC2008] ist interessanterweise ein Schmelzpunkt von  $1345\text{ }^\circ\text{C}$  angegeben), ist die Bildung einer eutektischen Mischphase aus Cobaltoxid, Siliciumdioxid und Aluminiumoxid, aus dem die verwendeten Keramikteile bestehen, möglich. Das dazugehörige Phasendiagramm wurde schon 1967 berechnet [Dayal1967]. Beim Sintern einiger Cobaltsilicatstückchen in einem Aluminiumoxidschiffchen bei einer Ofentemperatur von etwa  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  kam es daher zu einer Verschmelzung des Cobaltsilicats mit der Keramik, wie auf dem Foto (Abbildung 49) zu erkennen ist.

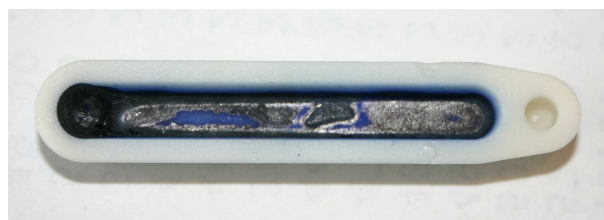


Abbildung 49: Keramikschißfchen mit angesintertem Cobaltsilicat

Dieses so unbrauchbar gewordene Keramikschißfchen ließ sich aber danach hervorragend als Unterlage für das Sintern von Cobaltsilicat verwenden, wie sie etwa nach dem Aufbringen von Platin auf die Probe zum Ansintern desselben benötigt wird. Damit existiert eine gute Alternative zu Platinfolie als Unterlage, die sich, wie im nächsten Absatz geschildert, auch nicht völlig inert verhält. Der in [CRC2008] angegebene zu niedrige Schmelzpunkt ist somit wahrscheinlich auf eine Schmelzpunktbestimmung in Kontakt mit einer Aluminiumoxid-Keramik zurückzuführen.

Ebenfalls Einfluss auf die Probe und die daran durchgeführten Messungen hat die Löslichkeit von metallischem Cobalt in dem zur Kontaktierung verwendeten Platin, wie sie auch bei

verschiedenen anderen oxidischen Materialien auftritt [Dieckmann1991][Lu1995]. Auf der anderen Seite ist Platin wegen seiner hohen Temperaturbeständigkeit, der hohen Reinheit und der Oxidationsstabilität für Hochtemperaturmessungen unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken gut geeignet. Da hier nur geringe Mengen Platin auf die Stirnflächen der untersuchten Proben aufgetragen wurden (ca. 0,1 mg Pt je mm<sup>2</sup>), kann auch nur sehr wenig Cobalt aus der Probe herausgelöst werden. Genau wie durch das Abdampfen von CoO während der Messung ergibt sich daraus in der Theorie eine Abnahme der Cobaltmenge  $n_{\text{Co}}$  im Kristall, die zu einem höheren  $\xi$ -Wert führt. Da die letzten untersuchten Einkristalle einen Siliciumüberschuss aufweisen, würde dieser dadurch nur etwas größer werden. Der Einfluss des verwendeten Platins auf die Leitfähigkeitsmessungen ist daher vernachlässigbar.

### 5.3 Theoretische Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

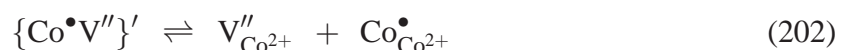
Die theoretisch zu erwartende  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  ergibt sich aus den  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeiten der beteiligten Ladungsträger, die aus den Massenwirkungsgesetzen der zu betrachtenden Defektgleichgewichte berechnet werden können. Aus dem Massenwirkungsgesetz des Defektgleichgewichts (148), das den Sauerstoffeinbau oder -ausbau mit der Bildung von Siliciumleerstellen  $\text{V}_{\text{Si}^{4+}}'''$  beschreibt, ist eine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Form  $\sigma \propto [\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet] \propto a(\text{O}_2)^{\frac{1}{n}}$  mit  $5 < n < 5,5$  zu erwarten, da die gemessene elektrische Leitfähigkeit durch die Defektelektronen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$  dominiert wird [Hirsch1990].

Für Cobaltsilicat im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  gilt das Defektgleichgewicht (153), dessen Massenwirkungsgesetz sich für  $a(\text{SiO}_2) = 1$  zu

$$K_{153a} = \frac{[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']^2 \cdot [\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet]^4}{a(\text{O}_2)} \quad (201)$$

vereinfacht. Auf Grund der Elektroneutralitätsbedingung in Gleichung (168), die für den Fall gilt, dass keine Assoziante der Form  $\{\text{Co}^\bullet \text{V}''\}'$  existieren, ist  $[\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet]$  proportional zu  $[\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'']$ . Damit ergibt sich für die theoretische  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit von  $\sigma$  ein Wert von  $n = 6$ . Aus der Betrachtung der Defektgleichgewichte (148) und (153) ist somit insgesamt ein Wert von  $5 < n < 6$  zu erwarten.

Ein erweiterter Ansatz zur  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der einzelnen Defekte unter Berücksichtigung der möglichen Assoziation von Punktdefekten stammt aus [Schwier1973A]. Zusätzlich zum Sauerstoffeinbau nach Gleichung (153) wird dort die Bildung von Assoziaten zwischen Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  und Defektelektronen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$  berücksichtigt, die gemäß



wieder dissoziieren können. Die dazugehörige Gleichgewichtskonstante lässt sich schreiben als

$$K_{202} = \frac{(V''_{Co^{2+}}) \cdot (Co^{\bullet}_{Co^{2+}})}{(CoV')} = \frac{4 \cdot [V''_{Co^{2+}}] \cdot [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]}{[CoV']}, \quad (203)$$

wobei Konzentration und Gitterplatzanteil des Assoziates  $\{Co^{\bullet}V''\}'$  der Übersichtlichkeit halber ohne die geschweiften Klammern als  $(CoV')$  bzw.  $[CoV']$  geschrieben werden. Da jedes Assoziat  $\{Co^{\bullet}V''\}'$  zwei Gitterplätze des Cobaltteilgitters belegt, gilt  $(CoV') = [CoV']$ . Die Reaktion (203) lässt sich mit Gleichung (153) zum Gesamtdefektgleichgewicht



kombinieren, für dessen Gleichgewichtskonstante mit  $a(SiO_2) = a(Co_2SiO_4) = 1$  folgt:

$$K_{204} = \frac{(CoV')^2 \cdot (Co^{\bullet}_{Co^{2+}})^2 \cdot a(Co_2SiO_4)}{a(O_2) \cdot (Co^x_{Co^{2+}})^6 \cdot a(SiO_2)} = \frac{[CoV']^2 \cdot [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]^2}{a(O_2) \cdot 16} = \frac{K_{153a}}{K_{202}^2}. \quad (205)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung unter Berücksichtigung des Assoziats  $\{Co^{\bullet}V''\}'$  lautet:

$$(Co^{\bullet}_{Co^{2+}}) = 2 (V''_{Co^{2+}}) + (CoV') \quad (206)$$

$$2 [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}] = 4 [V''_{Co^{2+}}] + [CoV']. \quad (207)$$

Aus Gleichung (201), (203) und (206) lassen sich die folgenden kubischen Gleichungen für die Gitterplatzanteile der drei Punktdefekte  $\{Co^{\bullet}V''\}'$ ,  $V''_{Co^{2+}}$  und  $Co^{\bullet}_{Co^{2+}}$  berechnen:

$$[V''_{Co^{2+}}]^3 - \frac{a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{K_{202}^2} [V''_{Co^{2+}}]^2 + \frac{a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{K_{202}} [V''_{Co^{2+}}] - \frac{a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{4} = 0 \quad (208)$$

$$[CoV']^3 + \frac{4a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{K_{202}^2} [CoV']^2 - \frac{a(O_2) \cdot K_{153a}}{K_{202}^3} = 0 \quad (209)$$

$$[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]^3 - \frac{2a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{K_{202}} [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}] - 2a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}} = 0. \quad (210)$$

Die theoretische  $a(O_2)$ -Abhängigkeit der für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlichen Defektelektroden  $Co^{\bullet}_{Co^{2+}}$  lässt sich aus der umgestellten Gleichung (210) ablesen:

$$[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]^3 = \frac{2a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}}{K_{202}} [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}] + 2a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}} \quad (211)$$

$$\frac{[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]^3}{\frac{[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]}{K_{202}} + 1} = 2a(O_2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{153a}^{\frac{1}{2}}. \quad (212)$$

Für den Fall  $\frac{[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]}{K_{202}} \gg 1$  folgt  $[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}] \propto a(O_2)^{\frac{1}{4}}$ . Dieser Fall tritt ein, wenn  $K_{202} \rightarrow 0$  geht.

Das bedeutet, dass praktisch keine nicht assoziierten Cobaltleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  und Defektelektronen  $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}$  mehr existieren (siehe Gleichung (203)).

Für den anderen Fall  $1 \gg \frac{[\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]}{K_{202}}$  folgt  $[\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}] \propto a(\text{O}_2)^{\frac{1}{6}}$ . Dies tritt ein, wenn  $K_{202} \rightarrow \infty$  gilt. Letzteres ist der Fall, wenn nur sehr wenige Assoziate  $\{\text{Co}^\bullet V''\}'$  vorhanden sind (siehe Gleichung (203)).

Diese beiden Grenzfälle ergeben sich auch aus einer allgemeineren Betrachtung der Defektgleichgewichte (201), (203) und (206), für die in [Schwier1973] der Parameter  $\lambda$  als mittlere Leerstellenladung eingeführt wurde, der in diesem Modell zwischen 1 und 2 liegt. Mit diesem Parameter lässt sich die Elektroneutralitätsbedingung aus Gleichung (206) als

$$(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) = 2(V''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}V') = \lambda \cdot (V_{\text{ges}}) \quad (213)$$

schreiben. Mit  $(V_{\text{ges}}) = (V''_{\text{Co}^{2+}}) + (\text{Co}V')$  folgt daraus

$$(V''_{\text{Co}^{2+}}) = (\lambda - 1) \cdot (V_{\text{ges}}) = \frac{\lambda - 1}{\lambda} (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) \quad (214)$$

$$\text{und } (\text{Co}V') = (2 - \lambda) \cdot (V_{\text{ges}}) = \frac{2 - \lambda}{\lambda} (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}). \quad (215)$$

Die Gibbsbildungsenergie  $\Delta G_{V_{\text{ges}}}$  für alle gebildeten Leerstellen, also assoziierte und freie, ergibt sich anteilig aus den Gibbsenergien der Reaktionen (153) und (204) zu

$$\Delta G_{V_{\text{ges}}} = (\lambda - 1)\Delta G_{153a} + (2 - \lambda)\Delta G_{204} \quad (216)$$

Ersetzen der Gibbsenergien durch die Gleichgewichtskonstanten  $K_{153a}$  und  $K_{204}$  für Cobaltsilicat im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  führt zu

$$\begin{aligned} \Delta G_{V_{\text{ges}}} &= -RT(\lambda - 1)\ln K_{153a} - RT(2 - \lambda)\ln K_{204} \\ -\frac{\Delta G_{V_{\text{ges}}}}{RT} &= \ln K_{153a}^{\lambda-1} + \ln K_{204}^{2-\lambda} = \ln \left( K_{153a}^{\lambda-1} \cdot K_{204}^{2-\lambda} \right) \\ &= \ln \left( K_{153a}^{\lambda-1} \cdot \left( \frac{K_{153a}}{K_{202}^2} \right)^{2-\lambda} \right) = \ln \frac{K_{153a}}{K_{202}^{4-2\lambda}}. \end{aligned} \quad (217)$$

Mit den Gleichgewichtskonstanten aus Gleichung (201) und (205) ergibt sich dann

$$-\frac{\Delta G_{V_{\text{ges}}}}{RT} = \ln \frac{\frac{[V''_{\text{Co}^{2+}}]^2 \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]^4}{a(\text{O}_2)}}{\left( \frac{4 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}] \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]}{[\text{Co}V']} \right)^{4-2\lambda}} = \ln \frac{[V''_{\text{Co}^{2+}}]^{2\lambda-2} \cdot [\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}]^{2\lambda} \cdot [\text{Co}V']^{4-2\lambda}}{a(\text{O}_2) \cdot 2^{8-4\lambda}}. \quad (218)$$

Gleichung (214) und (215) lassen sich für die Gitterplatzanteile als  $[V''_{Co^{2+}}] = \frac{\lambda-1}{\lambda} [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]$  und als  $[CoV'] = \frac{4-2\lambda}{\lambda} [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]$  schreiben, woraus

$$e^{-\frac{\Delta G_{V_{ges}}}{RT}} = \frac{2^{2\lambda-4} \cdot (\lambda-1)^{2\lambda-2} \cdot (2-\lambda)^{4-2\lambda}}{\lambda^2} \cdot \frac{[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]^{2\lambda+2}}{a(O_2)} \quad (219)$$

folgt. Unter der vereinfachenden Annahme eines für isotherme Bedingungen konstanten Parameters  $\lambda$  ist demnach  $[Co^{\bullet}_{Co^{2+}}] \propto a(O_2)^{\frac{1}{2\lambda+2}}$  und damit

$$\frac{\partial \lg [Co^{\bullet}_{Co^{2+}}]}{\partial \lg a(O_2)} = m = \frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg a(O_2)} = \frac{1}{2\lambda+2} = \frac{1}{n}. \quad (220)$$

Da hier nur zweifach geladene Cobaltleerstellen  $V''_{Co^{2+}}$  und das einfach geladene Assoziat  $\{Co^{\bullet}V''\}'$  betrachtet werden, gilt  $1 < \lambda < 2$ . Im Rahmen dieses Fehlordnungsmodells liegt der theoretische  $n$ -Wert daher im Intervall  $4 < n < 6$ .

## 5.4 Herkunft der Cobaltsilicat-Einkristalle

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Cobaltsilicat-Einkristalle wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dieckmann (Cornell University, Ithaca, NY, USA) synthetisiert. Eine erste Serie von Kristallen wurde von Frau Dr. Kerstin Körner (geb. Ullrich) im Rahmen ihrer Dissertation [Ullrich1999] dort hergestellt. Aus diesen Kristallen stammt die untersuchte Probe Mai07. Weitere Cobaltsilicat-Einkristalle wurden 2008 von mir in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dieckmann im Rahmen zweier sechswöchiger Aufenthalte an der Cornell University hergestellt. Aus diesen stammt die Probe TB07. Das Rohmaterial für die Einkristallzucht wurde dabei über eine Sol-Gel-Synthese [Tsai1993] dargestellt, um eine möglichst hohe Reinheit zu gewährleisten. Eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Cobaltsilicatproben findet sich in der Tabelle 21

Die letzten für diese Arbeit untersuchten Kristalle wurden Ende 2009 von der Arbeitsgruppe von Prof. Dieckmann zur Verfügung gestellt. Diese wurden mit einem geringen Siliciumüberschuss ( $Co : Si = 2 : 1,015$  [Tang2011]) hergestellt, wodurch die  $SiO_2$ -Aktivität im Kristall auf eins festgelegt ist. Bei der Präparation von Proben aus diesen Kristallen wurde sehr viel Wert darauf gelegt, die gewünschte Orientierung für die Leitfähigkeitsmessung so genau wie möglich zu treffen. Daher wurden die nötigen Sägeschnitte an der Diamantfadensäge auf einem Goniometer durchgeführt. Aus diesen Kristallen stammen die Proben TB18, TB33, TB50 und TB51.

Exemplarisch ist in Abbildung 50 ein Cobaltsilicat-Einkristall gezeigt, von dem zur Orientierungsbestimmung eine Scheibe senkrecht zur Wachstumsrichtung abgeschnitten wurde. Die Orientierung der Scheibe wurde dann nach der von M. J. Buerger entwickelten Präzessions-Methode [Buerger1944] [Buerger1970] mit Hilfe von Röntgenstrahlung und einer sogenannten Buerger-Kamera bestimmt. Die zu orientierende Kristallscheibe muss dazu eine spiegelglatte Fläche aufweisen, um sie in der Kamera justieren zu können. Des Weiteren muss zumindest

Probenname	$l$ in mm $\pm 0,025$	$a$ in mm $\pm 0,025$	$b$ in mm $\pm 0,025$	Querschnitt $A = a \cdot b$ in mm <sup>2</sup>	Orientierung
Mai07	6,40	2,55	4,80	$12,24 \pm 0,14$	(001)
TB07	8,89	1,75	3,68	$6,44 \pm 0,11$	(100)
TB18	10,50	1,40	2,40	$3,36 \pm 0,07$	(100)
TB33	15,30	1,85	2,00	$3,70 \pm 0,07$	(001)
TB50	16,98	1,50	1,69	$2,54 \pm 0,06$	(010)
TB51	16,85	1,48	1,67	$2,47 \pm 0,06$	(010)

Tabelle 21: Übersicht der untersuchten  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Proben (die angegebene Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung)



Abbildung 50:  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Einkristall

ein Teil der Scheibe so dünn sein, dass die einfallende Röntgenstrahlung hindurchgeht. Das dabei entstehende Beugungsmuster kann dann auf einem Röntgenfilm, der eine Präzessionsbewegung um den Primärstahl macht, detektiert werden. Da sich die Kristallscheibe in der Kamera ebenfalls auf einem Goniometer befindet, kann die Scheibe durch mehrere aufeinanderfolgende Messungen auf etwa  $0,1^\circ$  genau orientiert werden. Die zur Orientierung der Scheibe nötigen Korrekturen lassen sich dann auf das Goniometer an der Säge übertragen, so dass nach dem nächsten Schnitt die Orientierung der neuen Scheibe und damit auch die des übrigen Kristalls einer der Hauptkristallachsen entspricht.

Ein um  $90^\circ$  gedrehter Schnitt verläuft dann parallel zu der gewünschten Hauptkristallachse, entlang der dann später die Leitfähigkeit gemessen wird. Da der Fehler der Übertragung der Richtungs-Korrekturen vom Goniometer der Buerger-Kamera auf das der Säge größer ist als der Fehler der Orientierungsbestimmung selbst, liegt die Richtungsabweichung der fertigen Proben von den Hauptkristallachsen im Bereich von 1 bis  $2^\circ$ . Hinzu kommt, dass sich teilweise die Orientierung der beiden Enden des Kristalls, aus dem die Probe präpariert wurde, ebenfalls um einige Grad unterscheidet. Insgesamt sollte die Abweichung der fertigen Proben von der



angestrebten Richtung in jedem Fall unter  $5^\circ$  liegen. Damit ist eine weit höhere Genauigkeit der Probenorientierung gegeben als bei den zuvor verwendeten Proben, bei denen die Sägeschnitte einfach parallel zu den Achsen des elliptischen Kristallquerschnitts bzw. entlang der Wachstumsrichtung erfolgten.

## 5.5 Elektrische Leitfähigkeit von einkristallinem $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

Die Untersuchungen dieses Materials wurden grundsätzlich innerhalb des im Kapitel 5.2 beschriebenen Stabilitätsbereichs durchgeführt (siehe Abbildung 36), wobei nur Sauerstoffaktivitäten eingestellt wurden, die nicht näher als eine Größenordnung von der berechneten Phasengrenze entfernt blieben.

Aus der Literatur sind bisher lediglich Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit entlang der (101)-Orientierung bekannt [Hirsch1990]. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in reinem  $\text{CO}_2$  und in einem  $\text{CO}/\text{CO}_2$  mit 0,63 %  $\text{CO}$  bestimmt. Zusätzlich wurde die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit bei  $1267^\circ\text{C}$  untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen parallel zu den drei Hauptkristallachsen in verschiedenen Gasatmosphären zwischen  $600$  und  $1300^\circ\text{C}$  durchgeführt. Des Weiteren wurde die Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Hauptkristallachsen bei  $1000$ ,  $1100$  und bei  $1300^\circ\text{C}$  untersucht.

Da die Gleichgewichtseinstellung im Kristall nach Änderung des Sauerstoffpartialdrucks je nach Temperatur bis zu einigen Tagen dauern kann, ist es möglich, aus der zeitlichen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit chemische Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Dies wurde soweit möglich für alle eingestellten Temperaturen durchgeführt. Allerdings findet die Diffusion hier senkrecht zur Achse der Leitfähigkeitsmessung statt, so dass die erhaltenen Diffusionskoeffizienten die Überlagerung der Diffusion entlang der beiden anderen Probenkanten repräsentieren (siehe Kapitel 2.2.1).

### 5.5.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

In Abbildung 51 sind die an Luft gemessenen Leitfähigkeiten der Proben TB18, TB33 und TB50 über der Temperatur aufgetragen. Wie erwartet zeigt sich eine deutliche Anisotropie, da die Leitfähigkeit von Cobaltsilicat entlang der  $c$ -Achse ( $(001)$ , schwarze Quadrate) bei allen Temperaturen am höchsten ist. Abgesehen vom Wert für  $1300^\circ\text{C}$  ist die Leitfähigkeit entlang der  $b$ -Achse (grüne Dreiecke) oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  immer größer als die entlang der  $a$ -Achse (rote Punkte). Insgesamt sind die Leitfähigkeitsunterschiede zwischen  $a$ - und  $b$ -Achse aber sehr viel geringer als der Unterschied zur  $c$ -Achse. In der hier gezeigten Auftragung von  $\lg(\sigma/(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}))$  über  $T$  liegen die Leitfähigkeiten entlang  $c$  bei allen Temperaturen gut 0,2 Einheiten über den anderen beiden Werten, was einer um den Faktor 1,7 größeren Leitfähigkeit entspricht. Da der Unterschied zwischen den Leitfähigkeiten entlang  $a$  und  $b$  bei etwa 10 %



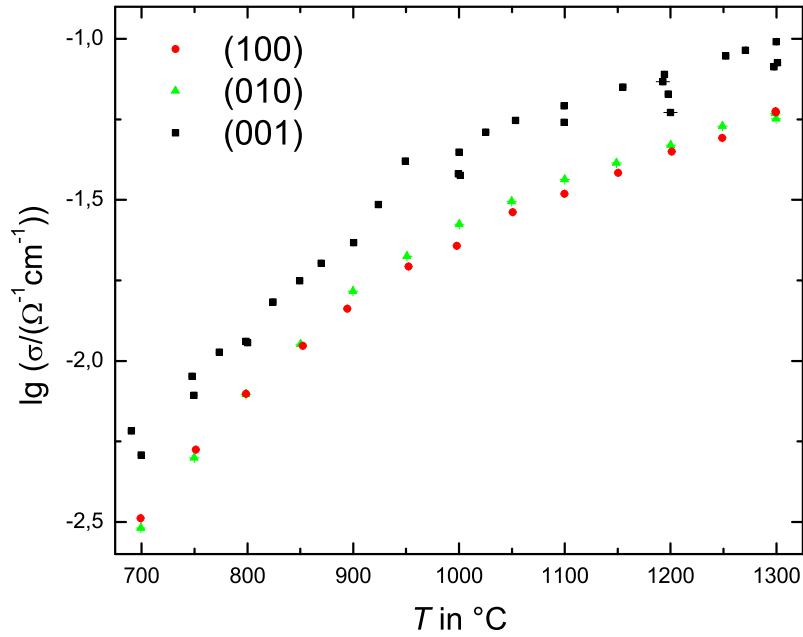


Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  unter Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ ; Proben TB18, TB33 und TB50)

liegt, folgt für das Verhältnis  $\sigma_c : \sigma_b : \sigma_a$  ungefähr  $1,9 : 1,1 : 1$ . Dies ist nahezu identisch mit dem Verhältnis der chemischen Diffusionskoeffizienten in Cobaltsilicat aus [Dlugocz2010], für das  $2,1 : 1,1 : 1$  gefunden wurde.

Der Grund für die beobachtete Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit liegt in der Olivinstruktur begründet (siehe Kapitel 5.1). Die M1-Oktaeder sind in geraden Ketten entlang der  $c$ -Achse angeordnet, woraus entlang dieser Achse der kürzeste Cobalt-Cobalt-Abstand resultiert. Die M2-Oktaeder bilden Ebenen senkrecht zur  $b$ -Achse, so dass der Ladungstransport entlang dieser Achse über M1-Oktaeder und M2-Oktaeder erfolgt. Der Ladungstransport entlang der  $a$ -Achse findet dann entweder innerhalb der M2-Oktaeder-Ebenen oder ebenfalls von M1-Oktaeder zu M2-Oktaeder statt. Die in dieser Arbeit experimentell gefundene Anisotropie  $\sigma_c > \sigma_b > \sigma_a$  deckt sich mit der für die aus der optischen Spektroskopie bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten bei [Dlugocz2010]. Die gleiche Abfolge findet sich auch bei Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), und zwar sowohl für Tracer-Diffusionsexperimente [Tsai1997] als auch für die chemische Diffusion aus der optischen Spektroskopie [Ullrich1999]. Neuste Untersuchungen zur Tracerdiffusion von Cobalt in Cobaltsilicat weisen ebenfalls die gleiche Anisotropie auf wie die für diese Arbeit gemessenen Leitfähigkeiten [Tang2011]. Weitere Ergebnisse zur Anisotropie der Transportprozesse im Cobaltsilicat finden sich in den Kapiteln zu den sauerstoffaktivitätsabhängigen Messungen und den Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten.

Zur weiteren Auswertung der temperaturabhängigen Messungen sind in Abbildung 52 die Ergebnisse aus Abbildung 51 in einer Arrheniusauftragung nach Gleichung (64) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gezeigt, wobei sich eine gute Beschreibung der Messwerte mit einer Ausgleichsgeraden ergibt. In Abbildung 53 sind zum Vergleich die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit aus [Berner2006] in einer analogen Auftragung

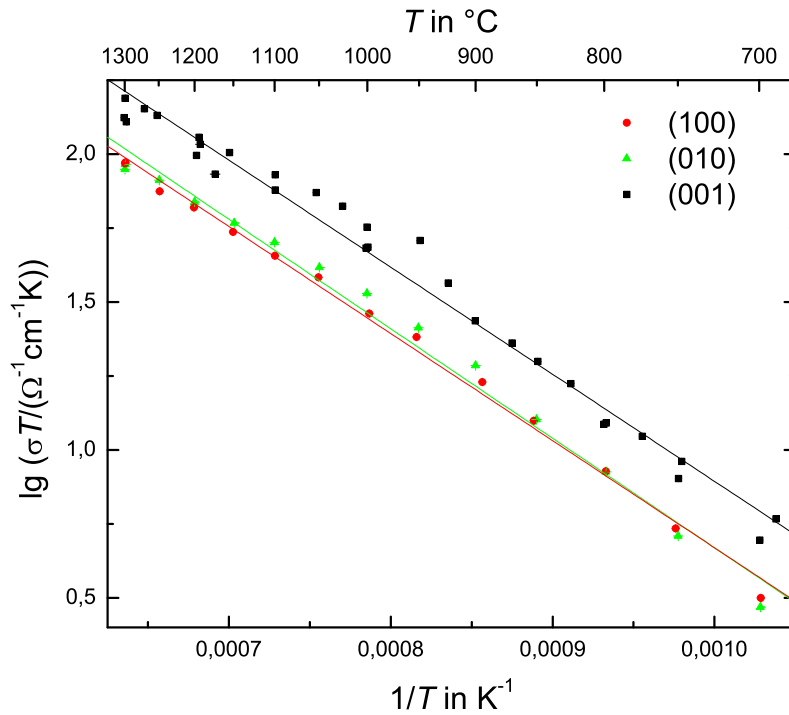


Abbildung 52: Arrhenius-Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  unter Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ ; Proben TB18, TB33 und TB50) mit den dazugehörigen Ausgleichsgeraden

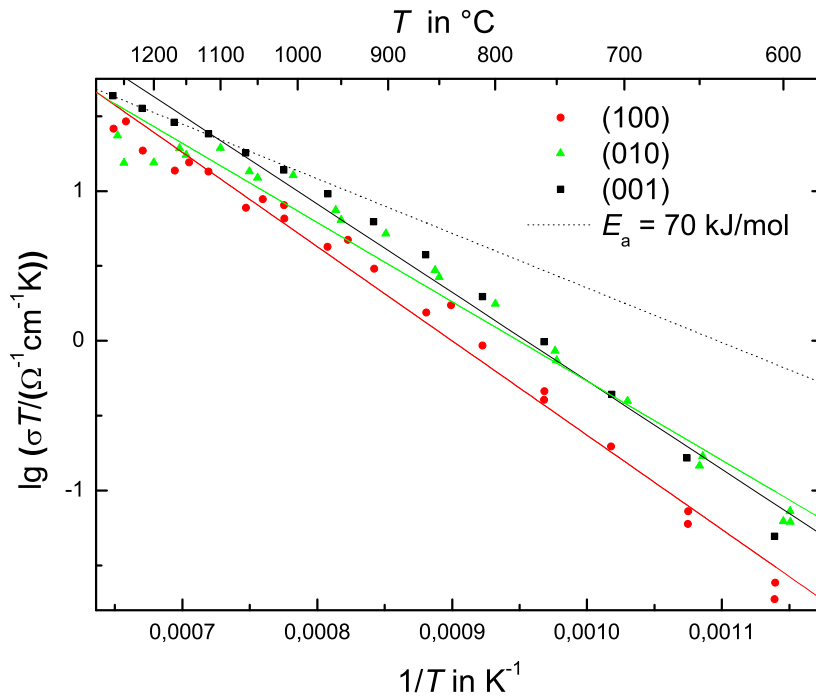


Abbildung 53: Arrhenius-Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  unter Stickstoff ( $-4 < \lg a(\text{O}_2) < -3$ ) mit den dazugehörigen Ausgleichsgeraden aus [Berner2006] und einer Geraden, deren Steigung einer Aktivierungsenergie von  $70 \text{ kJ/mol}$  entspricht (vergleiche Abbildung 52)

gezeigt. Dabei fällt auf, dass sich dort die Leitfähigkeiten entlang der  $c$ -Achse ((001), schwarze Quadrate) und entlang der  $b$ -Achse ((010), grüne Dreiecke) nicht sehr gut durch die gezeigten Geraden beschreiben lassen. Die gegenüber den Ergebnissen in Abbildung 51 weniger ausgeprägte Anisotropie ist wohl auf die ungenauere Orientierung der untersuchten Proben zurückzuführen. Die erhaltenen Aktivierungsenergien beider Messreihen sind in Tabelle 22 zusammen mit Literaturdaten aus [Hirsch1990] für die Leitfähigkeit in (101)-Richtung dargestellt. In [Schwier1973A] ist aus Leitfähigkeitsmessungen an Cobaltsilicat-Schmelzkörpern ein Wert von  $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$  ermittelt worden.

Die drei in dieser Arbeit für Messungen an Luft bestimmten Aktivierungsenergien stimmen sehr gut überein, wie sich auch an den in Abbildung 52 gezeigten Ausgleichsgeraden erkennen lässt, die parallel verlaufen. Ihr Mittelwert liegt bei  $E_a = (69,8 \pm 0,8) \text{ kJ/mol} = (0,724 \pm 0,008) \text{ eV}$ . Die gute Übereinstimmung der drei Messreihen zeigt sich auch daran, dass der Fehler des Mittelwerts kleiner ist als die jeweiligen Einzelfehler von  $E_a$ . Die mittlere Aktivierungsenergie aus den drei in Abbildung 53 gezeigten Ausgleichsgeraden liegt mit  $(112 \pm 9) \text{ kJ/mol}$  bzw.  $(1,16 \pm 0,09) \text{ eV}$  mehr als 50 % über den Werten dieser Arbeit. Allerdings war dort auch die Abweichung der Messwerte von den eingezeichneten Ausgleichsgeraden wesentlich größer. Für  $T > 1000 \text{ °C}$  ergab sich aus den Leitfähigkeitsmessungen entlang der  $a$ - und  $c$ -Achse eine mittlere Aktivierungsenergie von  $81 \text{ kJ/mol}$ . Dieser Wert passt gut zu den Aktivierungsenergien dieser Arbeit, wie sich auch umgekehrt an der gepunkteten Gerade in Abbildung 53 erkennen lässt, die die Leitfähigkeit in (001)-Richtung bei hohen Temperaturen gut beschreibt.

Bei [Hirsch1990] (siehe Tabelle 22) wird aus der Leitfähigkeitsmessung in einer  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischung mit 0,63 %  $\text{CO}$  für das Temperaturintervall von 500 bis  $700 \text{ °C}$  eine Aktivierungsenergie von  $72 \text{ kJ/mol}$  erhalten, die ebenfalls sehr gut zu den hier an Luft ermittelten Werten passt. Für Temperaturen oberhalb von  $900 \text{ °C}$  wurde von Hirsch [Hirsch1990] eine deutlich höhere Aktivierungsenergie von  $183 \text{ kJ/mol}$  bestimmt. Dies kann auf die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffaktivität der verwendeten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischung zurückzuführen sein, deren Sauerstoffaktivität mit zunehmender Temperatur ebenfalls ansteigt, die Gasmischung wird also weniger reduzierend. Dadurch nimmt die Defektkonzentration im Cobaltsilicat zu, so dass sich die temperaturbedingte und die sauerstoffaktivitätsbedingte Leitfähigkeitsänderung überlagern.

Zur Klärung, ob die gemessene Aktivierungsenergie von der Sauerstoffaktivität abhängt, wurde mit der Probe TB18 (Leitfähigkeit entlang (100)) die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Gasatmosphären bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 gezeigt und ebenfalls mit in Tabelle 22 aufgeführt. Beim verwendeten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch steigt die Sauerstoffaktivität von  $\lg a(\text{O}_2) \approx -16,2$  bei  $600 \text{ °C}$  auf  $\lg a(\text{O}_2) \approx -4,4$  bei  $1300 \text{ °C}$  an. Wie oben beschrieben, ändert sich damit gleichzeitig die Defektkonzentration, woraus sich insgesamt eine größere Änderung der Leitfähigkeit ergibt, die dann zu einer höheren Aktivierungsenergie führt.

Eine flachere Steigung bei niedrigeren Temperaturen, wie sie in [Hirsch1990] beschrieben ist, wird hier allerdings nicht beobachtet. Das kann aber daran liegen, dass die dort gezeigten Mess-

Orientierung	$E_a$ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$E_a$ in eV	Atmosphäre	$\lg a(\text{O}_2)$	Temperaturbereich	Quelle	Probe
(100)	$69,3 \pm 1,4$	$0,72 \pm 0,02$					TB18
(010)	$70,9 \pm 2,3$	$0,73 \pm 0,03$	Luft	$-0,7$	700 bis 1300 °C	diese Arbeit	TB50
(001)	$69,3 \pm 1,8$	$0,72 \pm 0,02$					TB33
	$98 \pm 3$	$1,02 \pm 0,03$	0,7 % O <sub>2</sub> /99,3 % CO <sub>2</sub>	$-2,3$	650 bis 1300 °C		
(100)	$96 \pm 3$	$1,00 \pm 0,03$	N <sub>2</sub>	$-3,3$	600 bis 1300 °C	diese Arbeit	TB18
	$154 \pm 3$	$1,59 \pm 0,03$	0,6 % CO/99,4 % CO <sub>2</sub>	$-5,1$ bei 1250 °C *			
(100)	$121 \pm 4$	$1,25 \pm 0,04$					
(010)	$101 \pm 4$	$1,05 \pm 0,04$	N <sub>2</sub>		600 bis 1270 °C	[Berner2006]	
(001)	$113 \pm 4$	$1,17 \pm 0,05$					
	136	1,41	CO <sub>2</sub>	$-3,6$ bei 1265 °C	750 bis 1270 °C		
(101)	72	0,75	0,63 % CO/99,37 % CO <sub>2</sub>	$-5,8$ bei 1265 °C	500 bis 680 °C	[Hirsch1990]	
	183	1,9			700 bis 1270 °C		

Tabelle 22: Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat (die Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung)

\*  $\lg a(\text{O}_2) \approx -4,4$  bei 1300 °C und  $\lg a(\text{O}_2) \approx -16,2$  bei 600 °C

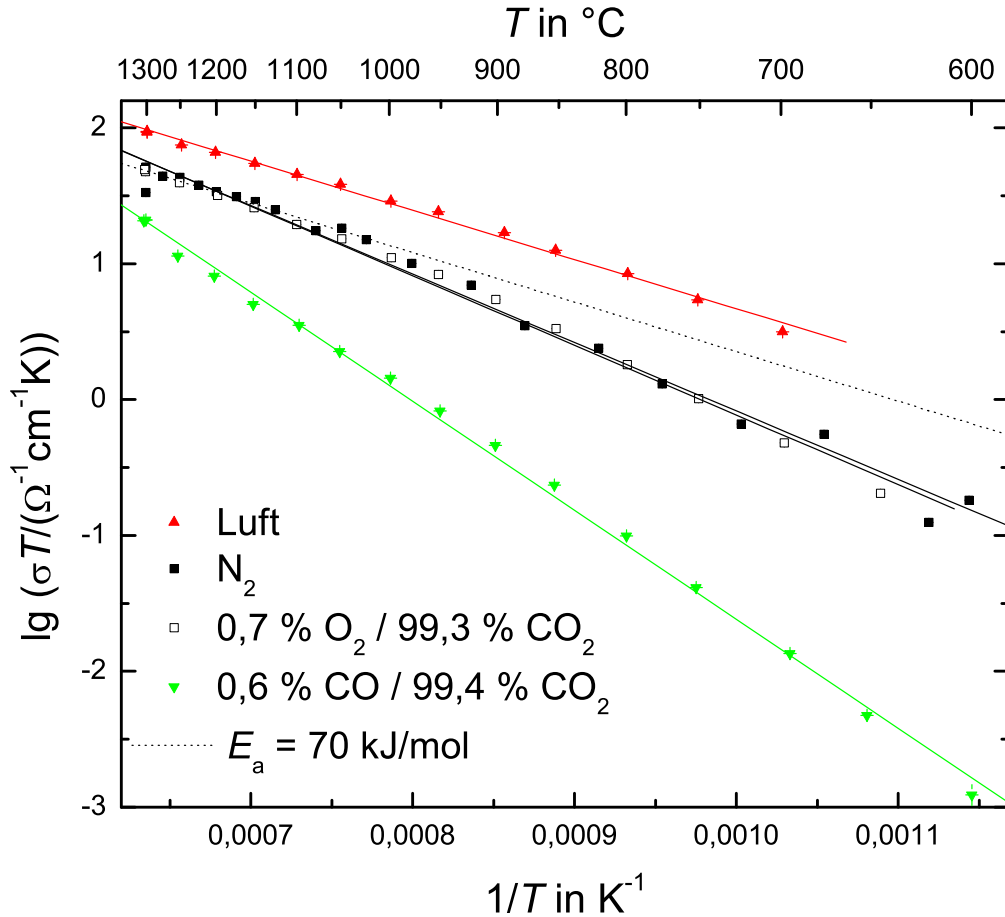


Abbildung 54: Arrhenius-Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  parallel zu (100) bei verschiedenen Atmosphären (Probe TB18, die jeweiligen Sauerstoffaktivitäten sind in Tabelle 22 angegeben) mit den dazugehörigen Ausgleichsgeraden (die Steigung der gepunkteten Geraden entspricht der der Ausgleichsgeraden für Messwerte an Luft (siehe Abbildung 52))

werte beim ersten Aufheizen aufgenommen wurden, so dass sich bei den Temperaturen unterhalb von  $700^{\circ}\text{C}$  die Defektgleichgewichte noch nicht einstellen konnten, weil die dazu nötigen Transportprozesse zu langsam verlaufen. Die hier in einem  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemisch mit 0,6 %  $\text{CO}$  bestimmte Aktivierungsenergie von  $154 \text{ kJ/mol}$  ist etwa 15 % kleiner als die bei [Hirsch1990].

Mit Hilfe thermodynamischer Daten für die im Kapitel 3.2 stehende Gleichgewichtsreaktion (76) lässt sich der quantitative Einfluss der temperaturabhängigen Sauerstoffaktivität der verwendeten  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischung auf die experimentelle Aktivierungsenergie abschätzen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (76) ist

$$K_{76} = \frac{a(\text{CO}_2)}{a(\text{CO}) \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}} = e^{-\frac{\Delta G_{76}}{RT}}, \quad (221)$$

woraus für die Sauerstoffaktivität

$$a(\text{O}_2) = \left( \frac{a(\text{CO}_2)}{a(\text{CO})} \right)^2 \cdot e^{\frac{2\Delta G_{76}}{RT}} = \left( \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} \right)^2 \cdot e^{\frac{2\Delta H_{76}}{RT}} \cdot e^{\frac{-2\Delta S_{76}}{R}} \quad (222)$$

folgt. Für die in dieser Arbeit verwendete  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Mischung mit einem  $\text{CO}$ -Anteil von 0,6 % gilt dabei  $p(\text{CO}_2) : p(\text{CO}) = 99,4 : 0,6$ , so dass nur der Exponentialterm mit  $\Delta H_{76}$  von der Temperatur abhängt. Für  $737^\circ\text{C} < T < 1357^\circ\text{C}$  sind in [Peters1959] die Werte  $\Delta H_{76} = -283 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta S_{76} = -88 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$  angegeben, mit denen  $a(\text{O}_2) = 4,292 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-68048 \text{ K}/T)$  folgt. Für die Konzentration  $c$  der die Leitfähigkeit dominierenden Defektelektronen  $c(\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet)$  gilt eine  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Form

$$c(\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet) = c_0 \cdot a(\text{O}_2)^{\frac{1}{n}} \quad (223)$$

mit  $4 < n < 6$  (siehe Gleichung (220) in Kapitel 5.3). Mit Gleichung (222) folgt daraus

$$c = c'_0 \cdot e^{-\frac{2\Delta H_{76}}{RT \cdot n}}. \quad (224)$$

Ersetzt man danach die in Gleichung (64) stehende Konzentration  $c_i$ , so ergibt sich für die Ableitung von  $\lg(\sigma T)$  nach  $1/T$

$$\frac{\partial \lg(\sigma T)}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{E_a - \frac{2}{n} \cdot \Delta H_{76}}{R \cdot \ln 10}. \quad (225)$$

Die in Tabelle 22 angegebene Aktivierungsenergie von  $154 \text{ kJ/mol}$  entspricht daher nicht der reinen Aktivierungsenergie für die Diffusion der Ladungsträger, sondern  $E_a - 2/n \cdot \Delta H_{76}$ . Mit der oben angegebenen Enthalpie aus [Peters1959] lässt sich daraus  $E_a$  berechnen. Für  $n = 4$  ergibt sich  $E_a = 13 \text{ kJ/mol}$  und für  $n = 6$   $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$ . Letztere stimmt besser mit der für Luft bestimmten Aktivierungsenergie von  $70 \text{ kJ/mol}$  überein, so dass für das in dieser Arbeit untersuchte Cobaltsilicat  $n = 6$  gelten sollte.

Die für  $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,3$  ( $\text{N}_2$ ) und für  $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,3$  ( $0,7 \% \text{ O}_2 / 99,3 \% \text{ CO}_2$ ) ermittelten Aktivierungsenergien (siehe Abbildung 54 und Tabelle 22) stimmen sehr gut überein. Ihr Mittelwert liegt mit  $97 \text{ kJ/mol}$  aber oberhalb des an Luft bestimmten Werts von  $70 \text{ kJ/mol}$ . Jedoch beschreibt die gestrichelte Gerade in Abbildung 54, deren Steigung dem an Luft bestimmten  $E_a$ -Wert entspricht, die Messwerte bei hohen Temperaturen ziemlich gut. Für den stärkeren Leitfähigkeitsabfall bei niedrigeren Temperaturen konnte bisher keine schlüssige Erklärung gefunden werden. Eine temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebung der Defektgleichgewichte kann diese Beobachtung nicht erklären, da die Defektbildungsreaktion endotherm sein sollte, wodurch die Defektkonzentration mit der Temperatur zunimmt. Wenn sich bei niedrigen Temperaturen das Defektgleichgewicht nicht vollständig einstellen kann, weil die dazu nötigen Transportprozesse zu langsam sind, so ist die Defektkonzentration praktisch eingefroren. In diesem Fall würde für die niedrigeren Temperaturen aber eine kleinere Aktivierungsenergie resultieren, da bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit durch die neu gebildeten Punktdefekte stärker ansteigt.

Die gegenüber der Messung an Luft ( $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,7$ ) größere Aktivierungsenergie aus Messungen mit  $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,3$  und  $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,3$  ließe sich auch mit der Beteiligung weiterer Ladungsträger erklären. Dafür kämen Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  in Frage, für deren Transport ei-

ne höhere Aktivierungsenergie nötig ist als für die Defektelektronen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$ , weil dazu ein Ion und nicht nur ein Elektron oder Defektelektron den Gitterplatz wechseln muss. Der Leitfähigkeitsbeitrag der Leerstellen  $\sigma(V''_{\text{Co}^{2+}})$  lässt sich nach Gleichung (63) aus dem Defektdiffusionskoeffizienten  $D(V''_{\text{Co}^{2+}})$  und der Defektkonzentration  $c(V''_{\text{Co}^{2+}})$  abschätzen. Letztere wurde für 1100 °C von Schwier et al. [Schwier1973] bestimmt (siehe Tabelle 17). Aus der in Abbildung 44 gezeigten Ausgleichsgeraden lässt sich für  $a(\text{O}_2) = 1$  die größtmögliche Defektmenge bei Standarddruck berechnen, die bei  $[V''_{\text{Co}^{2+}}] = 7,24 \cdot 10^{-5}$  liegt. Nach

$$c(V''_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{(V''_{\text{Co}^{2+}})}{V_m} = \frac{2 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}] \cdot \rho}{M} \quad (226)$$

ergibt sich mit  $M = 209,95 \text{ g/mol}$  und  $\rho(\text{Co}_2\text{SiO}_4) = 4,63 \text{ g/cm}^3$  [CRC2008] die Leerstellenkonzentration für  $a(\text{O}_2) = 1$  bei 1100 °C zu  $c(V''_{\text{Co}^{2+}}) = 3,195 \text{ mol/m}^3$ . In [Dlugocz2010] sind Defektdiffusionskoeffizienten  $D(V''_{\text{Co}^{2+}})$  für alle drei Kristallachsen bei 957 °C angegeben, wobei jeweils ein Wert für Reduktions- und einer für Oxidationsexperimente angegeben ist. Zu diesen insgesamt sechs verschiedenen Diffusionskoeffizienten wurden ebenfalls sechs verschiedene Aktivierungsenergien erhalten. Die Extrapolation von  $D(V''_{\text{Co}^{2+}})$  für 1100 °C ergibt dann ebenfalls sechs verschiedene Werte, die zwischen  $8,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegen. Da es hier um die Abschätzung der Leerstellenleitfähigkeit  $\sigma(V''_{\text{Co}^{2+}})$  geht, wird der größte extrapolierte Diffusionskoeffizient verwendet. Zusammen mit dem oben angegebenen Konzentrationswert ergibt sich dann für 1100 °C und  $a(\text{O}_2) = 1$  ein Wert von  $\sigma(V''_{\text{Co}^{2+}}) \approx 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , der  $\lg(\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \approx -5,5$  entspricht. Die bei 1100 °C gemessene Leitfähigkeit aus Abbildung 51 ist mit  $\lg(\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \approx -1,5$  also 10000-mal größer als die oben abgeschätzte Leerstellenleitfähigkeit  $\sigma(V''_{\text{Co}^{2+}})$  und selbst für 700 °C ist die gemessene Leitfähigkeit noch 1000-mal größer. Die Cobaltleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  tragen also wahrscheinlich nicht zur gemessenen Leitfähigkeit  $\sigma$  bei. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für  $\lg a(\text{O}_2) \approx -2,3$  und  $\lg a(\text{O}_2) \approx -3,3$  lässt sich daher nicht durch Leitfähigkeitsbeiträge von Cobaltleerstellen erklären.

### 5.5.2 Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit

Neben der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei vorgegebener Gasatmosphäre wurde auch isotherm die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Sauerstoffaktivität bestimmt. Aus dem Vergleich der so experimentell bestimmten Abhängigkeit mit der theoretisch aus Defektgleichgewichten zu erwartenden lassen sich dann Rückschlüsse auf die Gültigkeit der betrachteten Defektmodelle ziehen. Insgesamt wurden diese Messreihen bei Temperaturen zwischen 1000 und 1300 °C durchgeführt. Da sich bei 1000 °C die Gleichgewichtsleitfähigkeit je nach Probengröße erst nach mehreren Tagen eingestellt hatte, wurde auf analoge Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen verzichtet. In Tabelle 23 sind alle experimentell bestimmten Sauerstoffaktivitätsabhängigkeiten im Vergleich mit dem einzig bekannten Ergebnis aus der Literatur angegeben.



Orientierung	Temperatur	$\lg a(\text{O}_2)$		$n$ für	Quelle	Abbildung	Probe
	in °C	von	bis	$\sigma \propto a(\text{O}_2)^{\frac{1}{n}}$			
(100)	1000	−11	0	$8,7 \pm 0,6$	[Berner2006]	55	
(010)				$8,2 \pm 0,5$			
(001)				$8,4 \pm 0,5$	diese Arbeit		
(100)	1100	−3	0	$6,7 \pm 2,1$	diese Arbeit	57	TB07
(001)		−10	−2	$5,1 \pm 0,2$			Mai07
(100)	1200	−9	0	$5,6 \pm 0,2$	[Berner2006]	56	
(100)	1300	−8	0	$5,11 \pm 0,22$	diese Arbeit	58	TB18
(010)				$5,63 \pm 0,17$			TB51
(001)				$6,25 \pm 0,08$			TB33
(101)	1267	−7	−3	7,7	[Hirsch1990]		

Tabelle 23: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat (die Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung)

### Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei 1000 und bei 1200 °C

Die Ergebnisse bei 1000 °C sind in Abbildung 55 und in der Tabelle 23 aufgeführt. Die Leitfähigkeitsanisotropie  $\sigma_c > \sigma_b \approx \sigma_a$  zeigt sich bei dieser Messreihe sehr deutlich. Der sich aus der Steigung der in Abbildung 55 eingezeichneten Geraden ergebende Exponent für die Sauerstoffaktivität ist für alle drei Richtungen gleich und ergibt einen Mittelwert von  $n = 8,4 \pm 0,3$ . Dieser Wert ist höher als der aus den Defektmodellen (siehe Kapitel 5.3) theoretisch zu erwartende Wert von  $5 < n < 6$ . Er passt allerdings gut zu dem von Hirsch angegebenen Wert von 7,7 [Hirsch1990]. Als Gründe für die Abweichung vom theoretischen Erwartungswert wurden dort eine mögliche  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Defektmobilität und der große untersuchte  $a(\text{O}_2)$ -Bereich angeführt. Eine weitere mögliche Erklärung für  $n$ -Werte mit  $n > 7$  findet sich am Ende dieses Kapitels.

Die aus [Berner2006] stammende Messreihe für die Leitfähigkeit entlang der  $b$ -Achse bei 1200 °C, die in Abbildung 56 gezeigt ist, ergibt einen Wert von  $n = 5,6$ . Dieser Wert passt

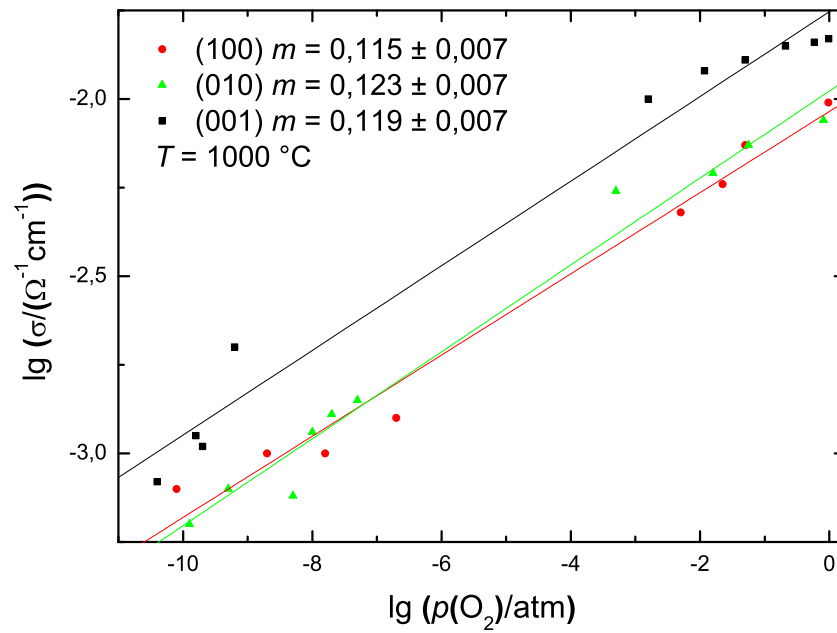


Abbildung 55: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1000 °C ( $m$  ist die Steigung der gezeigten Ausgleichsgeraden, Daten teilweise aus [Berner2006])

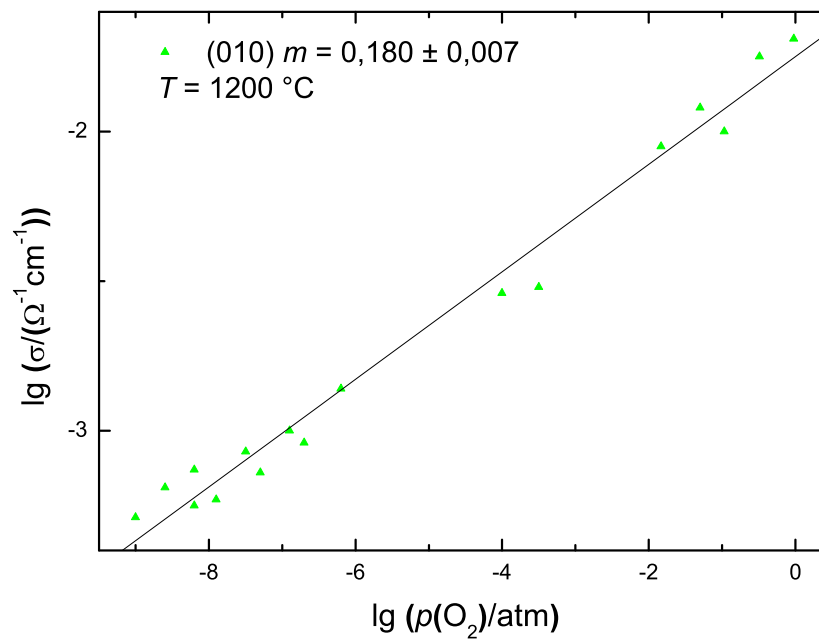


Abbildung 56: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1200 °C ( $m$  ist die Steigung der gezeigten Ausgleichsgerade, Daten aus [Berner2006])

sehr gut zu den theoretischen Erwartungswerten für das im Kapitel 5.3 diskutierte Defektmodell. Darüber hinaus lässt sich aus der Tatsache, dass die experimentell erhaltenen  $n$ -Werte alle zwischen 5,1 und 8,7 liegen, schließen, dass die Assoziation von Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  und Defektelektronen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$  zwischen 1000 und 1300 °C von untergeordneter Bedeutung ist (vergleiche Kapitel 5.3).

### Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei 1100 °C

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse für 1100 °C gezeigt. Die Leitfähigkeit wurde nur für die

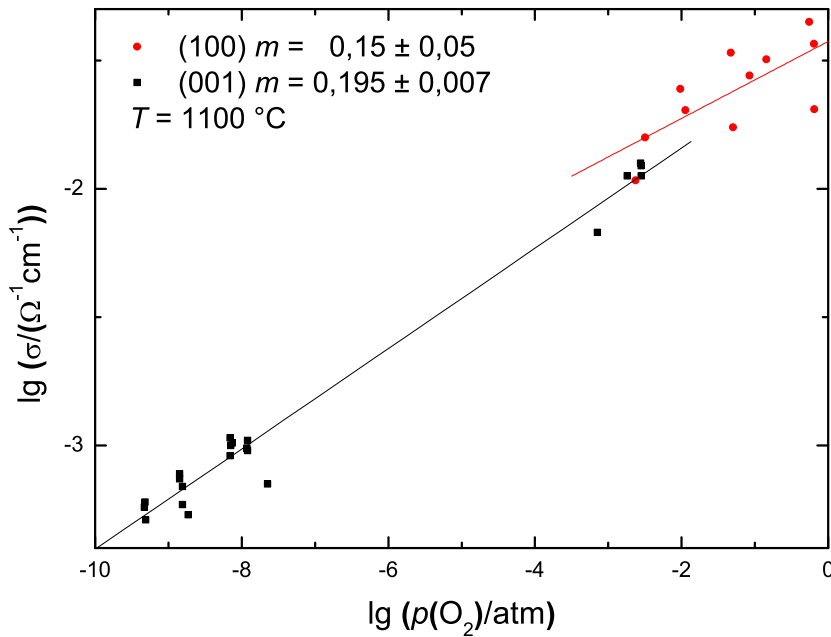


Abbildung 57: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1100 °C (Proben Mai07 und TB07,  $m$  ist die Steigung der gezeigten Ausgleichsgeraden)

(100)- und die (001)-Orientierungen bestimmt. Für die Messreihe entlang der  $a$ -Achse (rote Kreise in Abbildung 57) wurde nur im Bereich  $-3 < \lg a(\text{O}_2) < 0$  gemessen, das Ergebnis für  $n$  ( $6,7 \pm 2,1$  für die (100)-Richtung und  $5,1 \pm 0,2$  für die (001)-Richtung) liegt aber bei beiden Messreihen im Erwartungsbereich des diskutierten Defektmodells. Auch hier deuten die  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeiten eher auf ein Punktdefektmodell hin, bei dem die Assoziatbildung keine wesentliche Rolle spielt. Die Tatsache, dass hier  $\sigma_a > \sigma_c$  ist, lässt sich damit erklären, dass die untersuchten Proben aus verschiedenen Serien von Cobaltsilicat-Einkristallen stammen.

### Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der Leitfähigkeit bei 1300 °C

Die in Abbildung 58 gezeigten Ergebnisse der  $a(\text{O}_2)$ -abhängigen Messungen bei 1300 °C ergeben ebenfalls Werte für  $n$  zwischen fünf und sechs, deren Mittelwert bei  $n = 5,66$  liegt. Da die bei 1300 °C untersuchten Proben TB18, TB33 und TB51 im Gleichgewicht mit  $\text{SiO}_2$  sein sollten, lässt sich aus dem gemittelten  $n = 5,66 \pm 0,33$  mit Gleichung (220) ein Wert für  $\lambda$  berechnen, der bei  $1,83 \pm 0,17$  liegt. Mit den Gleichungen (214) und (215) folgt daraus, dass

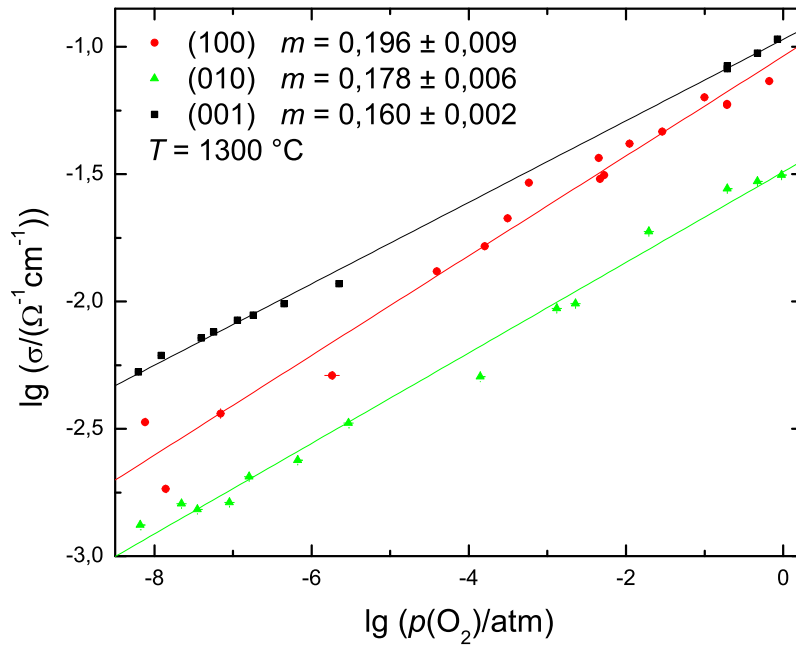


Abbildung 58: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1300 °C (Proben TB18, TB33 und TB51,  $m$  ist die Steigung der gezeigten Ausgleichsgeraden)

bei 1300 °C ( $17 \pm 17$  %) der Cobaltleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  als Assoziat  $\{\text{Co}^\bullet V''\}'$  vorliegen. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits für 1000, 1100 und 1200 °C aufgestellte Vermutung, dass die Assoziation von Cobaltleerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  und Defektelektronen  $\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}$  bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen von untergeordneter Bedeutung ist.

In Abbildung 58 zeigt sich ebenfalls wieder, dass die Leitfähigkeit in (001)-Richtung (schwarze Quadrate) am größten ist. Der hier zu beobachtende Unterschied für die Leitfähigkeit in (010)-Richtung (grüne Dreiecke) und in (100)-Richtung (rote Punkte) kann auf verschiedene Probentemperaturen zurückzuführen sein. Es wurden zwar mit dem Thermoelement in Probennähe immer 1300 °C gemessen, allerdings war die Temperatureinstellung am Regler für die Messung in (010)-Richtung (grüne Dreiecke) etwa 15 K niedriger als für die beiden anderen Richtungen. Die Abfolge  $\sigma_c > \sigma_a > \sigma_b$  deckt sich aber mit der Anisotropie aus den temperaturabhängigen Messreihen für 1300 °C (siehe Abbildung 51).

Insgesamt passt die oberhalb von 1000 °C gemessene  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der Leitfähigkeit sehr gut zu den Defektgleichgewichten (148) und (153). Die bei 1000 °C isotherm gemessenen Leitfähigkeitsänderungen sind geringer, weil die Transportprozesse bei dieser Temperatur so langsam sind, dass sich nicht im gesamten Kristall ein Gleichgewicht einstellt. Die gemessene Leitfähigkeit ist dann scheinbar schon konstant, obwohl die Gleichgewichtseinstellung noch nicht abgeschlossen ist. Diese Vermutung wird durch die in Abbildung 59 gezeigte Messreihe bei 1300 °C bestätigt, aus der sich ebenfalls ein  $n$ -Wert von 8,3 ergibt. Bei dieser Messreihe betrug die durchschnittliche Zeit zur Einstellung der Gleichgewichtsleitfähigkeit je eingestellter Gasmischung nur etwa 10 Stunden, wohingegen für die anderen Messungen bei 1300 °C (Abbildung 58) die Messzeit nach Einstellen der jeweiligen Sauerstoffaktivität mindestens 24

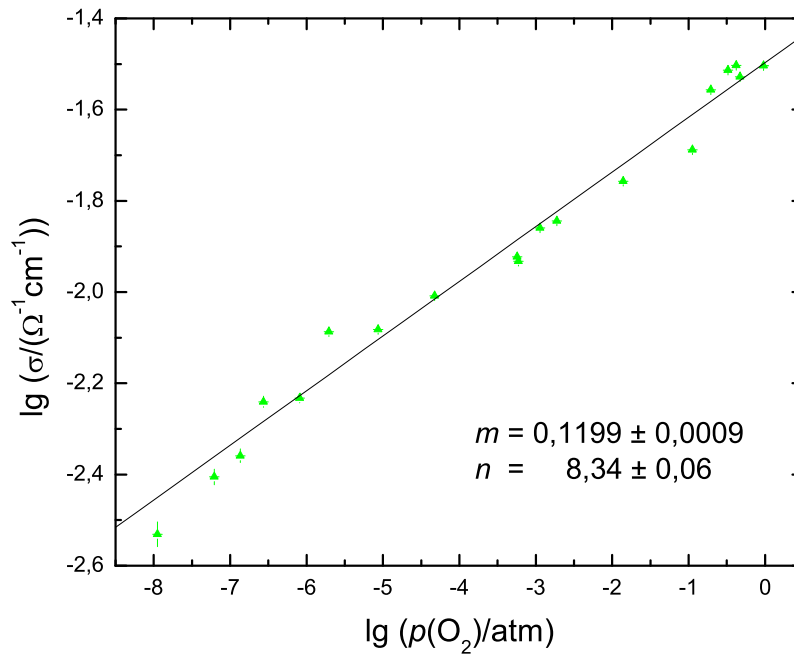


Abbildung 59: Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1300 °C (Probe TB51) und unvollständig eingestelltem Defektgleichgewicht ( $m$  ist die Steigung der gezeigten Ausgleichsgeraden)

Stunden betrug. Die effektiv benötigten Zeiten bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung decken sich mit Beobachtungen von Schwier et al. [Schwier1973A], deren zylinderförmige Schmelzkörper mit 4 mm Durchmesser für die Gleichgewichtseinstellung etwa 80 Stunden benötigten. In [Hirsch1990] wurde bei 1267 °C eine würfelförmige Probe mit 1 mm Kantenlänge untersucht, wobei die Wartezeit für jede Gasmischung mindestens 7 Stunden betrug. Die in Abbildung 59 untersuchte Probe TB51 besitzt einen Querschnitt von  $1,5 \cdot 1,7 \text{ mm}^2$ , so dass das Verhältnis von Messzeit und effektiver Diffusionsstrecke im Kristall mit der von [Hirsch1990] vergleichbar ist. Die aus beiden Messreihen erhaltenen zu großen  $n$ -Werte resultieren also mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus, dass sich kein vollständiges Defektgleichgewicht eingestellt hatte. Das ist ebenfalls bei den Messungen bei 1000 °C aus [Berner2006] zu vermuten, für die quaderförmige Proben mit Querschnitten von bis zu  $13 \text{ mm}^2$  verwendet wurden.

### 5.5.3 Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1300 °C

Nach einer Sauerstoffaktivitätsänderung dauert es teilweise mehrere Tage bis sich im Cobaltsilicat die neue Gleichgewichtsdefektkonzentration eingestellt hat und die Leitfähigkeit konstant ist. Aus der Leitfähigkeitsänderung nach dem Wechsel der Gasatmosphäre können Informationen über die mikroskopischen Prozesse bei der Neueinstellung des Defektgleichgewichts gewonnen werden. Für den Fall, dass die Diffusion im Kristall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erfolgt die Änderung der Leitfähigkeit nach Gleichung (26). Da die für Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente bei 1300 °C verwendeten Proben so präpariert wurden, dass ihre Kanten parallel zu den Hauptkristallachsen verlaufen, entsprechen  $\tilde{D}_a$  und  $\tilde{D}_b$  den Diffusionsko-

effizienten für die beiden zur Achse der Leitfähigkeitsmessung senkrechten Kristallachsen. Die relativen Fehler der nach Gleichung (26) für 1300 °C erhaltenen Diffusionskoeffizienten lagen dabei immer über 100 % und es ergaben sich für das Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_a : \tilde{D}_b$  Werte zwischen 0,0001 und 1000, woraus sich keine Aussage zur Anisotropie ableiten lässt. Die Beschreibung der Relaxationsexperimente mit zwei unabhängigen Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (26) liefert daher insgesamt keine bessere Beschreibung als das Modell mit einem Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24). Im Folgenden wird daher zur Beschreibung der Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente das zweidimensionale Diffusionsmodell aus Gleichung (24) verwendet, in dem für beide Diffusionsrichtungen das gleiche  $\tilde{D}$  angenommen wird. Der sich ergebende chemische Diffusionskoeffizient entspricht dann einem effektiven Diffusionskoeffizienten für die Diffusion parallel zu den Probenkanten, die senkrecht zur Achse der Leitfähigkeitsmessung verlaufen (siehe Abbildung 4). Die Anpassung der Funktion an die Messwerte mit dem Programm Mathematica erfolgte einmal mit und einmal ohne den Parameter  $t_0$ .

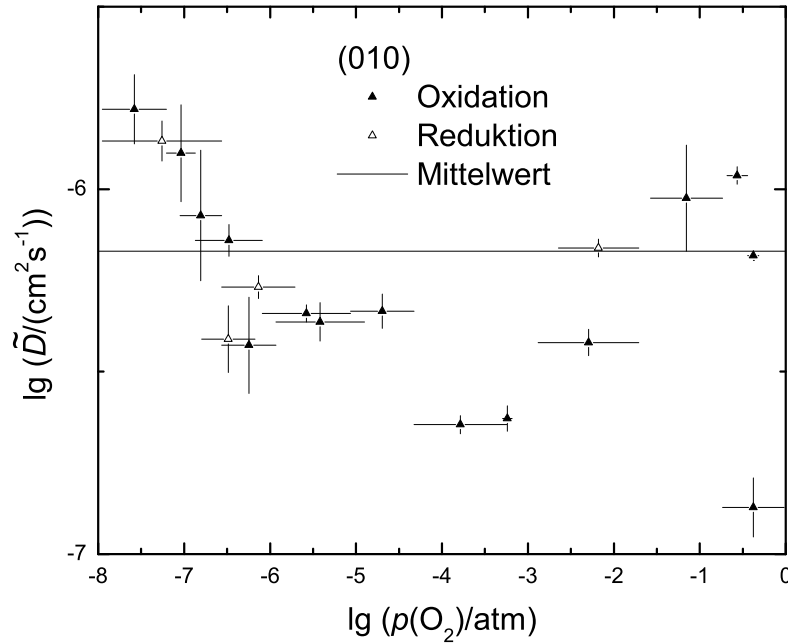


Abbildung 60: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur (010)-Orientierung bei 1300 °C (Probe TB51, die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung, für den gezeigten Mittelwert wurden die  $\tilde{D}$ -Werte gemittelt)

In Abbildung 60 und 61 sind die aus Relaxationsexperimenten bestimmten Diffusionskoeffizienten für 1300 °C gezeigt. Insgesamt ergibt sich eine gute Beschreibung von Reduktions- und Oxidationsexperimenten mit konsistenten  $\tilde{D}$ -Werten. Dies ist auch an den beiden in Abbildung 62 gegenübergestellten Relaxationsexperimenten zu erkennen, da sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation nach etwa zwei Stunden (7200 Sekunden) eine konstante Leitfähigkeit erreicht ist.

Der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten senkrecht zur (100)-Orientierung bei 1300 °C, die sich nach Gleichung (24) ergeben, liegt bei  $\tilde{D}_{(100)} = (1,60 \pm 0,77) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (siehe Abbildung

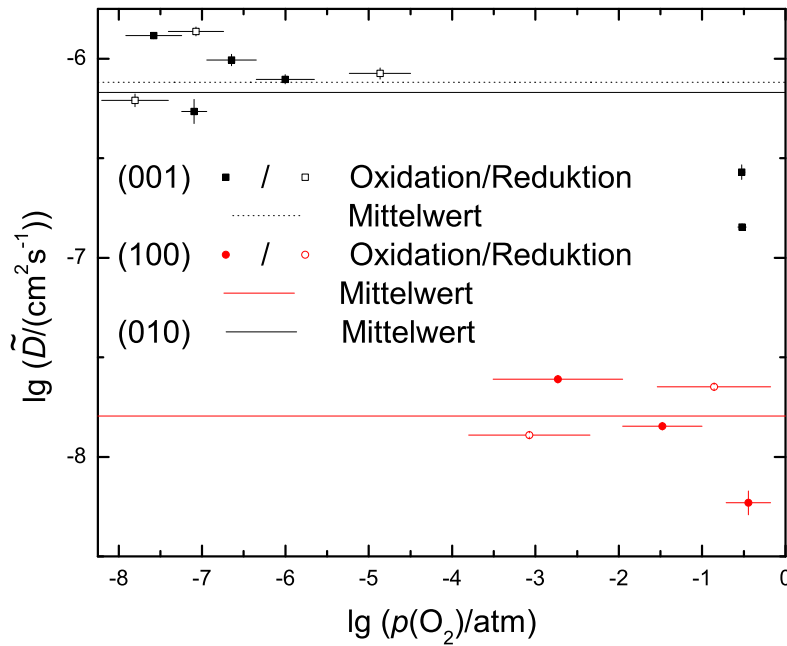


Abbildung 61: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur angegebenen Orientierung bei 1300 °C (Proben TB18, TB33 und TB51, die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung und die gestrichelte rote Linie ist der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten für das eindimensionale Diffusionsmodell nach Gleichung (22), für die gezeigten Mittelwerte wurden die  $\tilde{D}$ -Werte gemittelt)

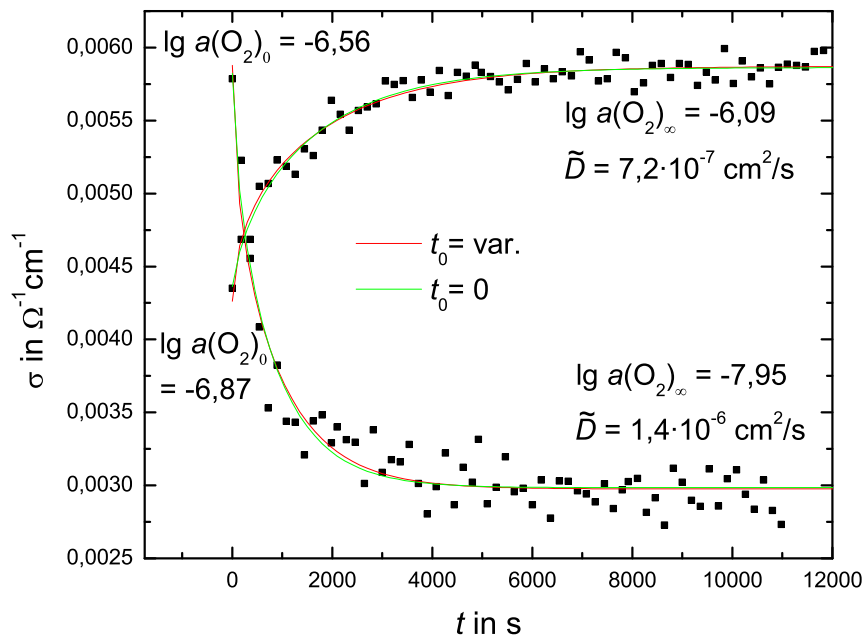


Abbildung 62: Relaxationsexperimente TB51W06 (Reduktion) und TB51W09 (Oxidation) für die Leitfähigkeit in (010)-Richtung bei 1300 °C (Probe TB51) mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung (24)



61). Dieser Wert liegt unter den Werten für die beiden anderen Orientierungen (schwarze Linien in Abbildung 61), die  $\tilde{D}_{(010)} = (6,8 \pm 4,2) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw.  $\tilde{D}_{(001)} = (7,6 \pm 4,3) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  betragen. Diese Unterschiede finden sich ebenfalls bei den für 1000 und 1100 °C bestimmten Diffusionskoeffizienten (Abbildungen 73 und 63), wo ebenfalls für die Diffusion senkrecht zu (100) kleinere  $\tilde{D}$ -Werte erhalten wurden. Im Gegensatz zu den dort gezeigten Ergebnissen kann diese Beobachtung bei 1300 °C aber nicht auf eine unbestimmte Orientierung der Probenkanten zurückgeführt werden. Allenfalls kleinere Diffusionskoeffizienten für die Leitfähigkeitsrelaxation entlang der  $c$ -Achse wären plausibel, da dann die Diffusion nur entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse stattfinden kann.

Für die hier beobachtete Anisotropie der effektiven Diffusionskoeffizienten ist daher möglicherweise die Geschwindigkeit der Oberflächendurchtrittsreaktion mit verantwortlich, wenn diese von der Orientierung der zu durchtretenden Fläche abhängt. Das hieße dann, dass der Ein- und Ausbau von Sauerstoff an einer (100)-Fläche schneller von statten geht als an einer (010)- oder (001)-Fläche, wodurch die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit entlang der  $a$ -Achse länger dauert, da die (100)-Fläche dann nicht zum Sauerstoffaustausch zur Verfügung steht. Derartige Anisotropieeffekte spielen möglicherweise auch bei den unterschiedlich geformten Querschnittsflächen von Olivineinkristallen, die entlang der drei Hauptachsen gewachsen sind, eine Rolle [Tsai1996].

#### 5.5.4 Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1100 °C und bei 1200 °C

Die für 1100 °C aus der Leitfähigkeitsrelaxation nach Gleichung (24) ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 63 gezeigt. Ähnlich wie bei 1300 °C liegen die Diffusionskoeffizienten senkrecht zur (100)-Richtung unter den anderen Werten. Die kleineren  $\tilde{D}$ -Werte können hier auf die Orientierung der Probe zurückzuführen sein, da im Gegensatz zu den Experimenten bei 1300 °C lediglich die Achse der Leitfähigkeit mit einer der Hauptkristallachsen zusammenfällt. Da bei 1100 °C gezielt mehrere aufeinanderfolgende Wechsel zwischen zwei Gasatmosphären durchgeführt wurden, können daraus weitere Erkenntnisse zu den Unterschieden der Relaxation bei Reduktion und Oxidation gewonnen werden. Wie Abbildung 63 zeigt, gelang bei 1100 °C die Beschreibung der Reduktion mit dem Diffusionsmodell nach Gleichung (24) nur bei Sauerstoffaktivitätssprüngen um weniger als zwei Größenordnungen. Die Leitfähigkeitsrelaxation nach einer Aktivitätsänderung um fünf Größenordnungen ließ sich nur für die Oxidation mit diesem Modell beschreiben. Die für die Reduktion erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen dabei unterhalb der  $\tilde{D}$ -Werte für die Oxidation, wohingegen sich bei [Dlugocz2010] für die Reduktion höhere Werte ergaben.

An den in Abbildung 64 gegenübergestellten Leitfähigkeitsänderungen für Oxidation und Reduktion zeigt sich deutlich die schnellere Wiedereinstellung des Gleichgewichts bei Erhöhung der Sauerstoffaktivität. Die wahrscheinlichste Erklärung für die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten wäre ein Einfluss der Oberflächenreaktion bei der Reduktion, der dann zu einer

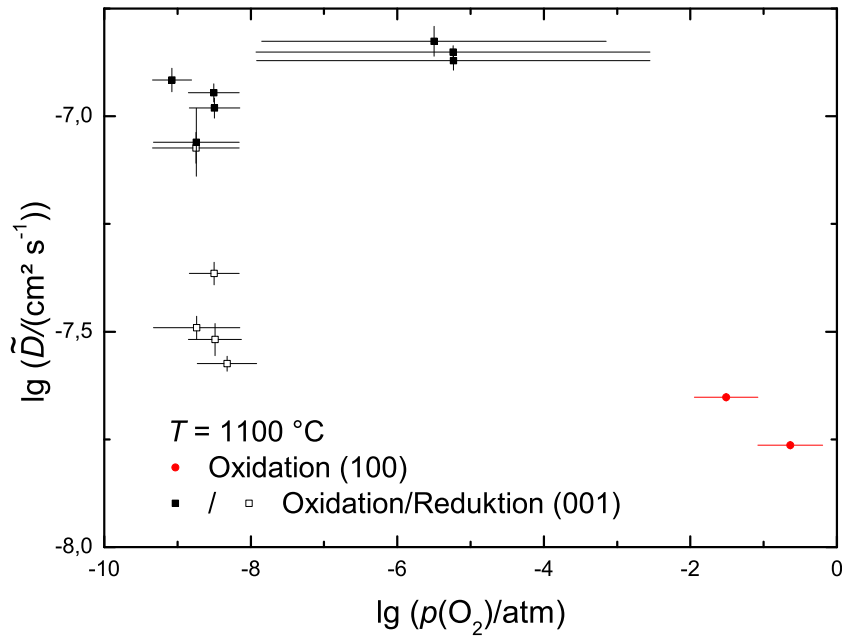


Abbildung 63: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur angegebenen Orientierung bei  $1100\text{ °C}$  (Proben Mai07 und TB07, die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung)

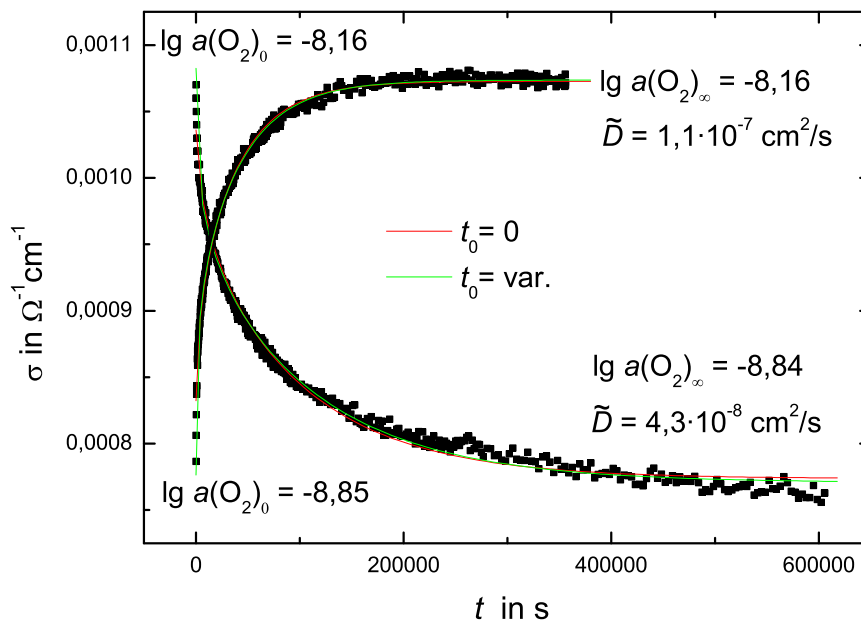


Abbildung 64: Relaxationsexperimente MaiW3 (Oxidation, Probe Mai07) und MaiW4 (Reduktion, Probe Mai07) für die Leitfähigkeit in  $(001)$ -Richtung bei  $1100\text{ °C}$  mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung (24)

insgesamt längeren Relaxationszeit führt. Für die Kombination aus eindimensionaler Diffusion mit einer Oberflächendurchtrittsreaktion erster Ordnung gilt für die Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung die im Kapitel 2.2 in Gleichung (30) angegebene Formel, wobei wie in Gleichung (24) der Diffusionsvorgang durch einen einzigen (effektiven) chemischen Diffusionskoeffizienten beschrieben wird.

Abbildung 65 zeigt die Ausgleichsfunktionen nach verschiedenen Modellen für das in Abbildung 64 gezeigte Reduktionsexperiment MaiW4. Zunächst ist festzuhalten, dass die Beschreibung mit dem zweidimensionalen Diffusionsmodell nach Gleichung (24) (rote Linie in Abbildung 65 a) etwas besser passt als das eindimensionale Modell nach Gleichung (22) (blaue Linie in Abbildung 65 a). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das zweidimensionale Modell besser dem realen Experiment entspricht. Ebenfalls in Abbildung 65 a gezeigt sind die Anpassungen für eine Kinetik erster und zweiter Ordnung (schwarze und grüne Linie).

Das Modell der Kinetik erster Ordnung ( $\tilde{D} \gg k \cdot l, L \rightarrow 0$ ) und das eindimensionale Diffusionsmodell ( $k \cdot l \gg \tilde{D}, L \rightarrow \infty$ ) stellen die beiden Grenzfälle der Gleichung (30) dar. Daher sollten die Graphen der Ausgleichsfunktionen für zwischen diesen Extremen liegende  $L$  auch zwischen dem Graphen des kinetischen Modells und dem des Diffusionsmodells liegen. Die in Abbildung 65 b gezeigten Ausgleichsfunktionen für  $L = 10$ ,  $L = 1$  und  $L = 0,1$  bestätigen dies, da die Graphen alle zwischen der roten (Diffusionsmodell) und der schwarzen gepunkteten Linie (Kinetik erster Ordnung) liegen. Dabei sind die Graphen für  $L = 1$ ,  $L = 0,1$  und für die Kinetik erster Ordnung praktisch nicht unterscheidbar. Insgesamt beschreibt das Modell aus Gleichung (30) die Messwerte jedoch nicht besser als das reine Diffusionsmodell nach Gleichung (22).

Neben den hier gezeigten Ausgleichsfunktionen für diskrete  $L$ -Werte wurde mit dem Programm Mathematica die Gleichung (30) für kontinuierlich variierte  $L$  an die Messwerte angepasst. Weil eine gleichzeitige Bestimmung von  $\tilde{D}$  und  $k$  nur im Bereich  $1/30 < L < 30$  sinnvoll ist [denOtter2001], wurde hier  $L$  insgesamt im Bereich von 0,01 bis 100 variiert. Die dabei verwendete Schrittweite lag bei 0,001 für  $0,01 < L < 1$  und bei 0,1 für  $1 < L < 100$ , so dass für beide Bereiche jeweils 990 Regressionsrechnungen durchgeführt wurden.

Zur Prüfung, bei welchem  $L$  die berechnete Ausgleichsfunktion die Messwerte am besten beschreibt, wird dann die für jede Regressionsrechnung erhaltene *estimated variance* über  $L$  aufgetragen. Zeigt diese Varianz ein Minimum, so beschreibt das dazugehörige  $L$  und das darin enthaltene Verhältnis von  $\tilde{D}$  und  $k$  die Messwerte am besten. Die Auftragung der Varianz über  $L$  für das in Abbildung 65 gezeigte Reduktionsexperiment findet sich in Abbildung 66, wobei deutlich zu erkennen ist, dass die Varianz für große  $L$ -Werte minimal wird.

Die ebenfalls zu erkennenden Unstetigkeiten bei  $L$ -Werten zwischen 10 und 100 sind vermutlich damit zu begründen, dass die verwendeten vier Summanden zur Beschreibung nicht immer ausreichen. Da aber auch Ausreißer mit kleinerer Varianz auftreten, scheint es auch Fälle zu geben, in denen vier Summanden besser passen als mehr. Wie im Kapitel 2.2 beschrieben,

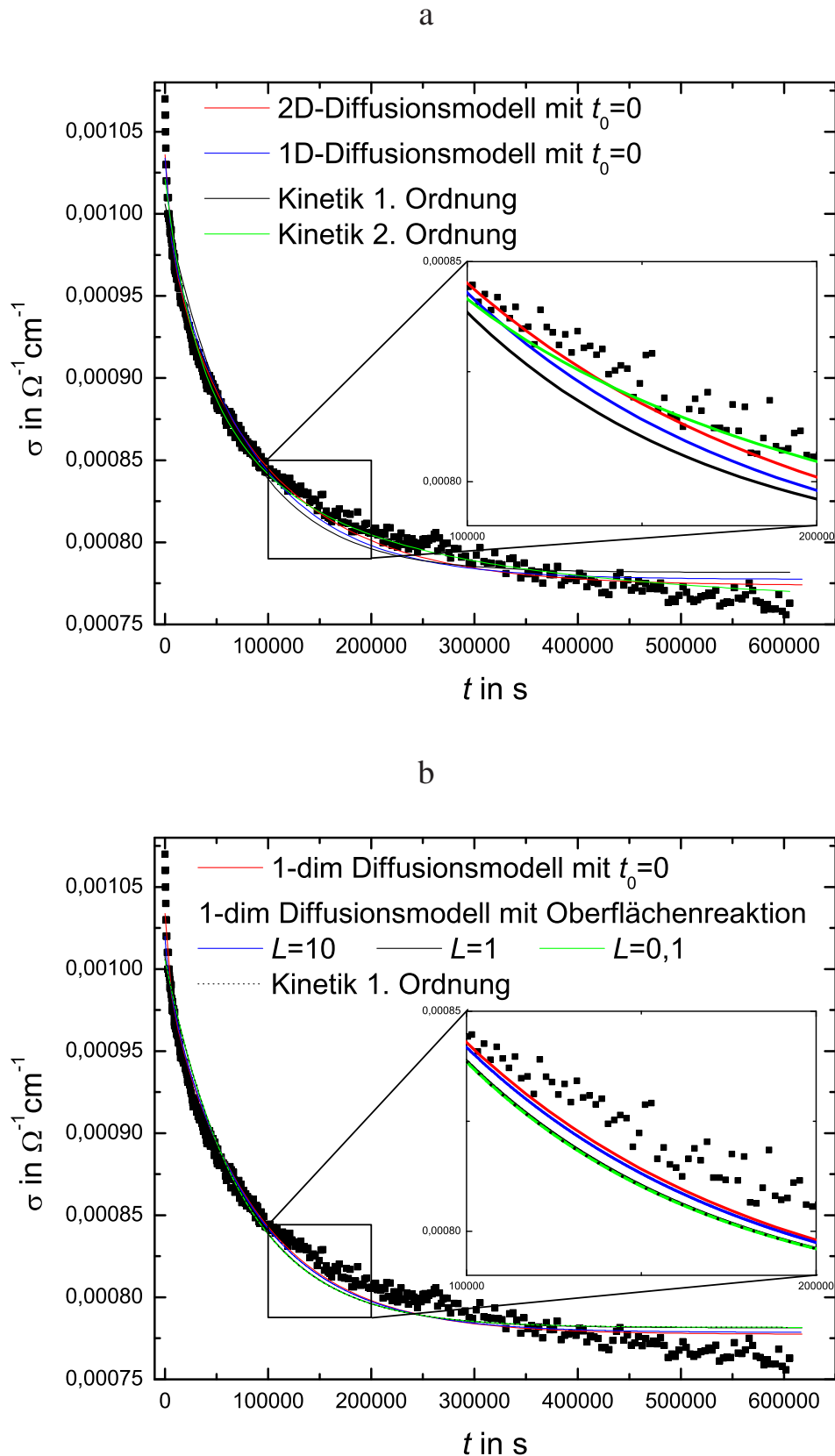


Abbildung 65: Verschiedene Modelle zur Beschreibung des Reduktionsexperiments MaiW4 bei  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Probe Mai07,  $\lg a(\text{O}_2)_0 = -8,16 \rightarrow \lg a(\text{O}_2)_\infty = -8,84$ )  
a: ein- und zweidimensionale Diffusion (Gleichung (22) und (24)), Kinetik erster und zweiter Ordnung (Gleichung (39) und (40))  
b: eindimensionales Modell nach Gleichung (30) für verschiedene  $L$ -Werte

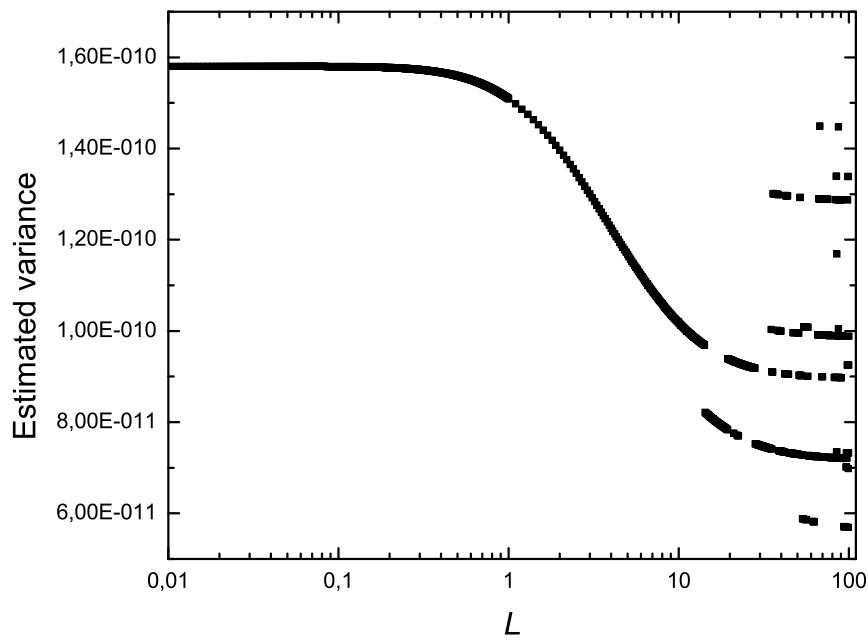


Abbildung 66: Varianz der vom Programm Mathematica für verschiedene  $L$  berechneten Ausgleichsfunktionen nach Gleichung (30) für das Reduktionsexperiment MaiW4 (Probe Mai07,  $\lg a(\text{O}_2)_0 = -8,16 \rightarrow \lg a(\text{O}_2)_\infty = -8,84$ )

entspricht Gleichung (30) für große  $L$ -Werte dem Modell reiner Diffusion, da  $k \cdot l \gg \tilde{D}$  ist und daher die Oberflächendurchtrittsreaktion sehr viel schneller abläuft als die Diffusion im Kristall.

Die insgesamt beste Beschreibung der Messwerte liefert das Modell einer Kinetik zweiter Ordnung aus Gleichung (40) (grüne Linie in Abbildung 65 a). Mit diesem Modell gelang auch die bisher beste Beschreibung der Reduktionsexperimente mit großer Sauerstoffaktivitätsänderung, die nicht mit dem Diffusionsmodell nach Gleichung (24) beschrieben werden konnten (vergleiche Abbildung 72). Im Vergleich zu dem in Abbildung 65 a gezeigten Reduktionsexperiment mit kleinerer Sauerstoffaktivitätsänderung ergibt sich in Abbildung 72 jedoch eine weniger gute Beschreibung der Messwerte mit dem Modell einer Kinetik zweiter Ordnung. Die Leitfähigkeitsrelaxation nach kleinen Sauerstoffaktivitätsänderungen, wie bei dem in Abbildung 65 gezeigten Relaxationsexperiment, lässt sich aber sowohl mit reiner Diffusion als auch mit einer Kinetik zweiter Ordnung befriedigend beschreiben, weil die Graphen der Ausgleichsfunktionen bei beiden Modellen (rote und grüne Linie in Abbildung 65 a) sehr ähnlich verlaufen. Lediglich die sich ergebenden Unterschiede für die Diffusionskoeffizienten aus Oxidation und Reduktion lassen dann auf verschiedene Relaxationsmechanismen schließen und legen hier die Verwendung des kinetischen Modells zweiter Ordnung zur Beschreibung der Reduktionsexperimente nahe.

Nach diesen Ergebnissen ist die Oxidation durch die Diffusion im Cobaltsilicat selber limitiert, während die Reduktion durch eine Oberflächendurchtrittsreaktion limitiert ist, die zweiter Ordnung in Bezug auf die die Leitfähigkeit dominierenden Defektelektronen  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$  ist. Wenn

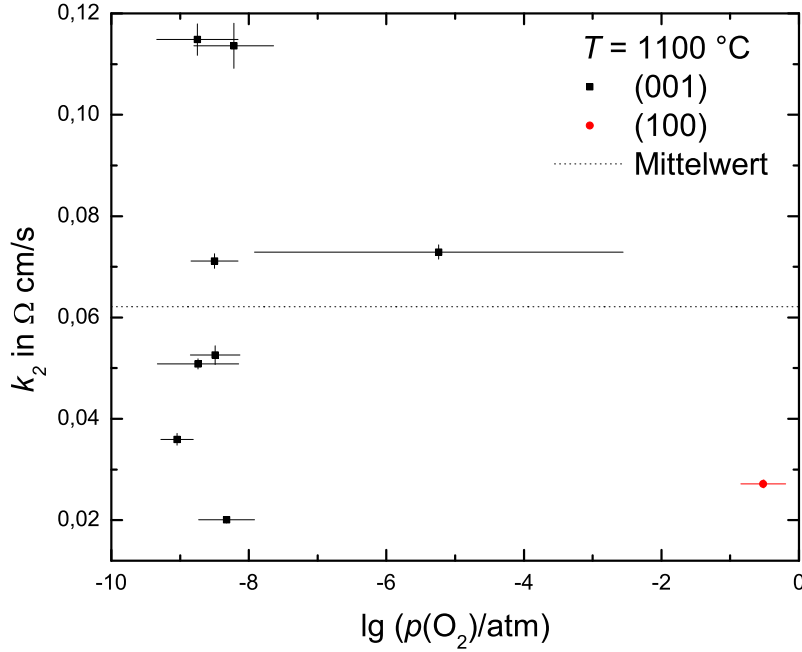
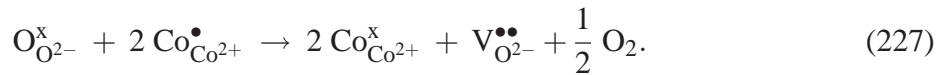


Abbildung 67: Geschwindigkeitskonstanten aus der Beschreibung der Reduktionsexperimente bei 1100 °C mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung nach Gleichung (40) (Proben Mai07 und TB07, die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung)

diese Vermutung zutrifft, sollten sich aus den verschiedenen Reduktionsexperimenten bei konstanter Temperatur ähnliche Geschwindigkeitskonstanten ergeben. Aus den bei 1100 °C durchgeführten Relaxationsexperimenten mit abnehmender Sauerstoffaktivität resultieren Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung  $k_2$  zwischen 0,02  $\Omega\text{cm/s}$  und 0,12  $\Omega\text{cm/s}$ , deren Mittelwert bei  $k_2 = (0,067 \pm 0,034) \Omega\text{cm/s}$  liegt (siehe Abbildung 67). Es ergibt sich keine erkennbare Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit sondern lediglich eine Streuung der Messwerte. Ein denkbarer Teilschritt bei der Reduktion, für den ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung in Bezug auf die Konzentration von  $\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet$  zu erwarten wäre, ist



Die Kombination der gebildeten Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{\bullet\bullet}$  mit Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  ergibt zusätzliches  $\text{SiO}_2$  und einen um eine Formeleinheit verkleinerten Cobaltsilicatkristall:



Der Einfluss der Oberflächenreaktion auf den Sauerstoffeinbau oder -ausbau kann aber noch weit komplexer sein, da dazu neben weiteren Teilreaktionen auch Ad- und Desorptionsprozesse an der Oberfläche stattfinden.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass viele Relaxationsexperimente weder mit dem Diffusionsmodell nach Gleichung (24) noch mit einer Oberflächenreaktion zweiter Ordnung nach Gleichung (40) beschrieben werden konnten. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass bei beiden

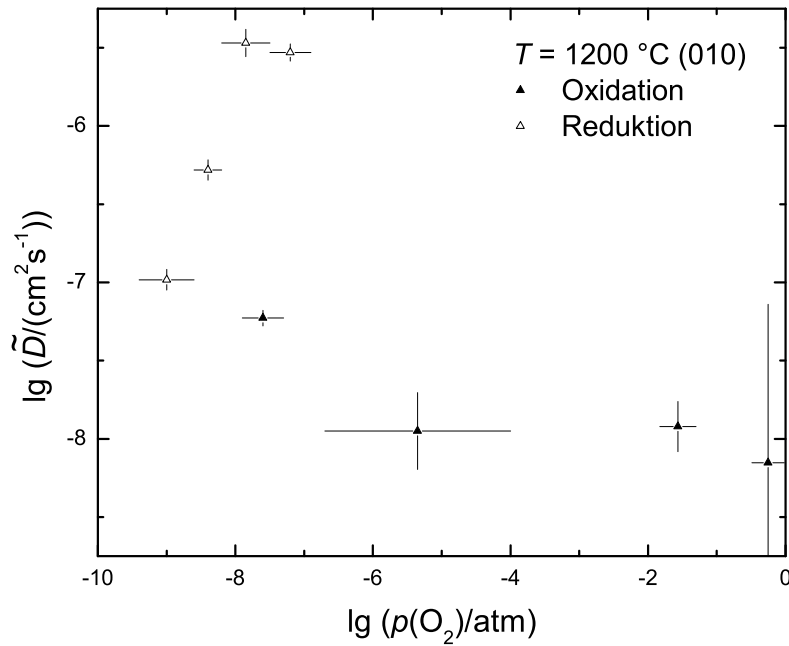


Abbildung 68: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur (010)-Orientierung bei 1200 °C aus [Berner2006] (die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung)

Modellen von einer sprunghaften Änderung der Sauerstoffaktivität ausgegangen wird, die experimentell bei einem Ofenvolumen von etwa einem Liter nur schwer zu gewährleisten war. Die Einstellung der neuen Sauerstoffaktivität nach einem Gaswechsel benötigte etwa 10 bis 20 Minuten bei Gasflüssen von 100 ml/min. Dass die Ergebnisse aus der optischen Spektroskopie [Dlugocz2010], bei der sich wesentlich schnellere Gaswechsel realisieren ließen, für 957 °C konsistent mit den Diffusionskoeffizienten aus der Leitfähigkeitsrelaxation bei 1000 °C sind (siehe Kapitel 5.5.5), spricht aber für die Verlässlichkeit der hier gezeigten Relaxationsexperimente. Dass sich bei [Dlugocz2010] ebenfalls Unterschiede zwischen Oxidation und Reduktion ergaben, deckt sich ebenfalls mit den hier gezeigten Ergebnissen und deutet daher kein spezifisches Problem der Leitfähigkeitsrelaxation an.

Der Vollständigkeit halber sind in Abbildung 68 Diffusionskoeffizienten senkrecht zu (010) für 1200 °C aus [Berner2006] gezeigt<sup>1</sup>. Wie bei 1100 °C ergeben sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Oxidation und Reduktion, obwohl sich beide Vorgänge gut mit dem Diffusionsmodell aus Gleichung (24) beschreiben lassen. Im Gegensatz zu den Messungen bei 1100 °C scheinen hier jedoch die  $\tilde{D}$ -Werte für die Reduktion größer zu sein. Allerdings streuen die Diffusionskoeffizienten aus den Reduktionsexperimenten deutlich stärker als die aus Oxidationsexperimenten, so dass es nicht möglich ist, hier eine verlässliche Aussage zu treffen.

<sup>1</sup> Da in [Berner2006] bei der Berechnung von  $\tilde{D}$  nach Gleichung (24) für  $a$  und  $b$  statt der halben die ganze Kantenlänge des rechteckigen Probenquerschnitts eingesetzt wurde, sind die dort angegebenen Werte um den Faktor vier zu groß.



### 5.5.5 Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit bei 1000 °C

In Abbildung 69 sind die für 1000 °C bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  aus [Berner2006]<sup>2</sup> zusammen mit Ergebnissen aus der optischen Spektroskopie für Cobaltsilicat [Dlugocz2010] und für Fayalit [Ullrich1999] gezeigt. In der Abbildung sind die Diffusionsko-

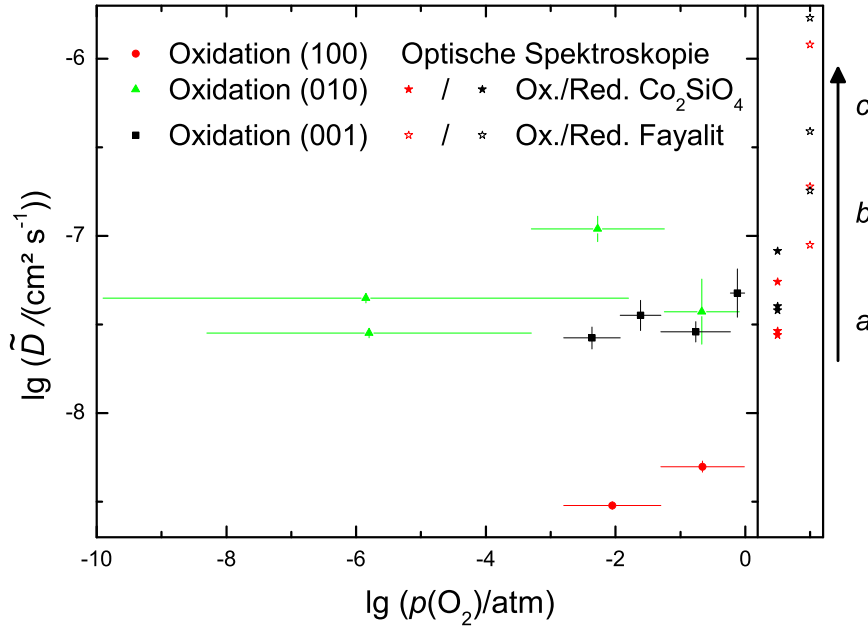


Abbildung 69: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur angegebenen Orientierung bei 1000 °C aus [Berner2006] im Vergleich mit Werten aus der optischen Spektroskopie (rote und schwarze Sterne) [Dlugocz2010] bei 957 °C und Werten für Fayalit (offene rote und schwarze Sterne) [Ullrich1999] bei 1130 °C (die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung und für die gezeigten  $\tilde{D}$ -Werte aus der optischen Spektroskopie gilt  $\tilde{D}_c > \tilde{D}_b > \tilde{D}_a$ )

effizienten aus Experimenten gezeigt, die sich mit dem Modell nach Gleichung (24) beschreiben lassen. Da sich die berechneten Diffusionskoeffizienten mit und ohne den Parameter  $t_0$  teilweise deutlich unterscheiden, werden nur Ergebnisse gezeigt, bei denen sich die Diffusionskoeffizienten um weniger als eine halbe Größenordnung (entspricht dem Faktor 3) unterscheiden. Es fällt auf, dass sich Leitfähigkeitsänderungen nach Erniedrigung der Sauerstoffaktivität (Reduktion) bei 1000 °C überhaupt nicht mit dem Diffusionsmodell beschreiben ließen.

Die gezeigten Diffusionskoeffizienten senkrecht zur  $b$ - und  $c$ -Achse (Dreiecke und Quadrate in Abbildung 69) stimmen sehr gut überein und es lässt sich keine Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit erkennen. Es ergibt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den aus der optischen Spektroskopie bestimmten Diffusionskoeffizienten aus [Dlugocz2010]. Allerdings stammen die aus der Leitfähigkeitsrelaxation bestimmten effektiven  $\tilde{D}$ -Werte aus der Überlagerung der Diffusion senkrecht zur Achse der Leitfähigkeitsmessung. Da bei der Probenpräparation nur die Achse der Leitfähigkeitsmessung auf eine der drei Kristallachsen festgelegt wurde, war die Orientierung

<sup>2</sup>Wie bei 1200 °C wurden die  $\tilde{D}$ -Werte um den Faktor vier korrigiert.

der anderen Probenkanten in der Regel beliebig und nicht parallel zu einer der Kristallachsen. Die ebenfalls in Abbildung 69 gezeigten Diffusionskoeffizienten senkrecht zur  $a$ -Achse (rote Punkte) sind fast zehnmal kleiner als die anderen Werte. Dies lässt sich nur schwer mit der Anisotropie der Diffusion erklären, weil diese Abweichung größer ist als die Variation der  $\tilde{D}$ -Werte aus [Dlugocz2010].

Die chemischen Diffusionskoeffizienten aus der optischen Spektroskopie für Fayalit liegen etwa ein bis zwei Größenordnungen über den Werten aus der optischen Spektroskopie für Cobaltsilicat. Die Anisotropie der Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_c > \tilde{D}_b > \tilde{D}_a$  ist dabei für beide Materialien identisch. Die gleiche Anisotropie ergab sich bei den im Kapitel 5.5.1 gezeigten Leitfähigkeitsmessungen (siehe Abbildung 51) und für die Tracerdiffusion von Cobalt in Cobaltsilicat [Tang2011]. Da bei den  $\tilde{D}$ -Werten aus der Leitfähigkeitsrelaxation immer eine Überlagerung der Diffusion in zwei Richtungen stattfindet, ist hier keine eindeutige Anisotropie zu erwarten.

In dieser Arbeit wurden bei 1000 °C Relaxationsexperimente für die Leitfähigkeit entlang der (001)-Richtung durchgeführt. Die hieraus ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 70 zusammen mit den korrigierten Ergebnissen aus [Berner2006] für diese Orientierung gezeigt. Die Diffusionskoeffizienten für die Oxidationsexperimente stimmen dabei gut überein. Abbil-

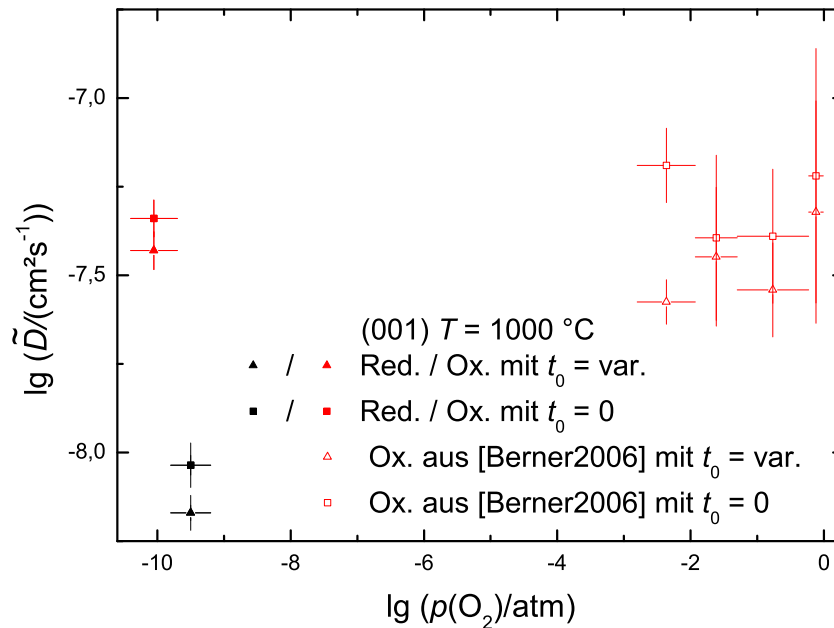


Abbildung 70: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur (001)-Orientierung bei 1000 °C (die Balkenlänge in  $x$ -Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung, die Daten aus [Berner2006] stehen auch in Abbildung 69)

dung 70 zeigt auch ein Reduktionsexperiment, das zufriedenstellend mit dem Diffusionsmodell nach Gleichung (24) beschrieben werden konnte. Der dabei erhaltenene Diffusionskoeffizient ist allerdings um den Faktor fünf kleiner als die Diffusionskoeffizienten für die Oxidation. Exemplarische Leitfähigkeitsänderungen der in dieser Arbeit für 1000 °C durchgeführten Relaxa-

tionsexperimente sind in Abbildung 71 gezeigt. Ihre Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 30 aufgeführt.

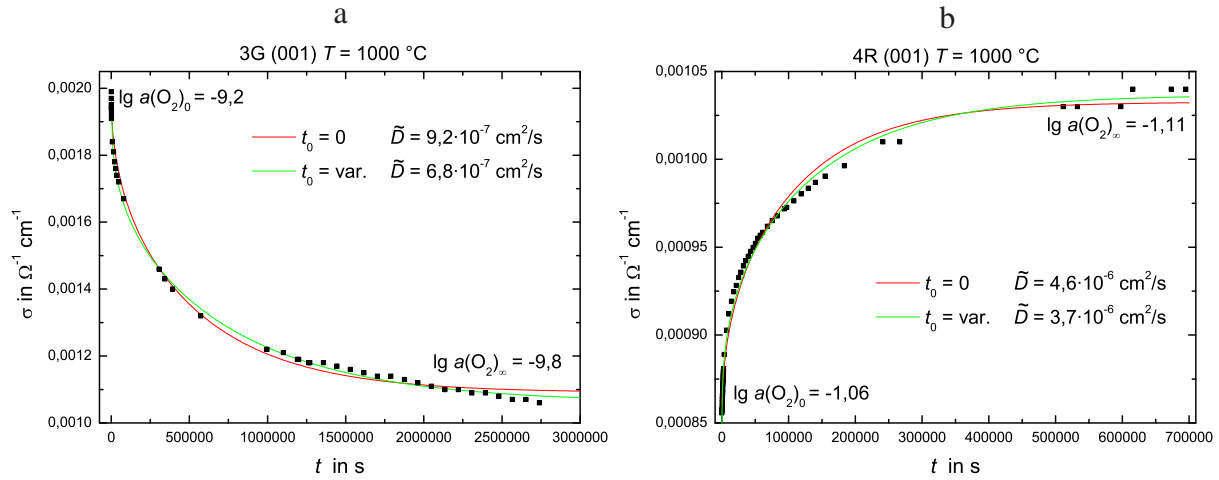


Abbildung 71: Relaxationsexperimente für die Leitfähigkeit in (001)-Richtung bei  $1000^\circ\text{C}$  mit Erhöhung (a) bzw. Erniedrigung (b) der Sauerstoffaktivität mit der Ausgleichsfunktion nach Gleichung (24)

An der Abbildung 71 ist deutlich zu erkennen, dass die Gleichgewichtseinstellung bei der Reduktion wesentlich länger dauert als bei der Oxidation ( $3 \cdot 10^6 \text{ s}$  statt  $7 \cdot 10^5 \text{ s}$ ), woraus sich der entsprechend kleinere Diffusionskoeffizient ergibt. Aus der optischen Spektroskopie an Cobaltsilicat [Dlugocz2010] und an Fayalit [Ullrich1999] ergaben sich hingegen für die Reduktion größere  $\tilde{D}$ -Werte als für die Oxidation. Allerdings konnte nur ein einziges Reduktionsexperiment bei  $1000^\circ\text{C}$  mit dem Diffusionsmodell beschrieben werden. In Abbildung 72 ist daher zum Vergleich ein Reduktionsexperiment gezeigt, das nicht mit dem Diffusionsmodell aus Gleichung (24) beschrieben werden konnte. Es ist auch möglich, dass bei der Reduktion die Oberflächenreaktion eine stärkere Rolle spielt und es nur durch die relativ kleine Sauerstoffaktivitätsänderung möglich war, aus dem Experiment in Abbildung 71 a einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, da bei allen anderen Reduktionsexperimenten bei  $1000^\circ\text{C}$  die Sauerstoffaktivitätsänderungen wesentlich größer waren.

Eine Übersicht aller für  $1000^\circ\text{C}$  ermittelten Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 73 gezeigt, wobei sich die oben schon angesprochene gute Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten aus den Oxidationsexperimenten der (010)- und (001)-Orientierung zeigt. Der mittlere Diffusionskoeffizient aus diesen Experimenten für die Regressionsrechnung mit variablem  $t_0$  liegt bei  $\tilde{D} = (4,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw. bei  $\tilde{D} = (5,3 \pm 1,6) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  für  $t_0 = 0$ . Beide Werte liegen zwischen den in [Dlugocz2010] für die Oxidation bei  $957^\circ\text{C}$  erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}_c = (5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $\tilde{D}_b = (2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , so dass hier eine sehr gute Übereinstimmung besteht.

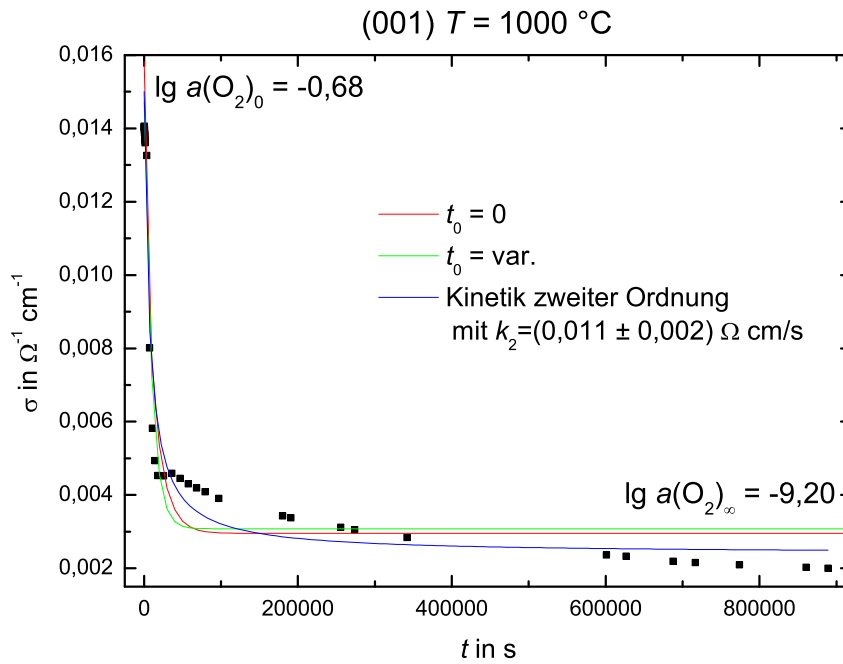


Abbildung 72: Relaxationsexperiment für die Leitfähigkeit in (001)-Richtung bei 1000 °C mit Erniedrigung der Sauerstoffaktivität, das nicht mit Gleichung (24) beschrieben werden konnte (in blau gezeigt ist die Beschreibung mit dem Modell einer Kinetik zweiter Ordnung nach Gleichung (40))

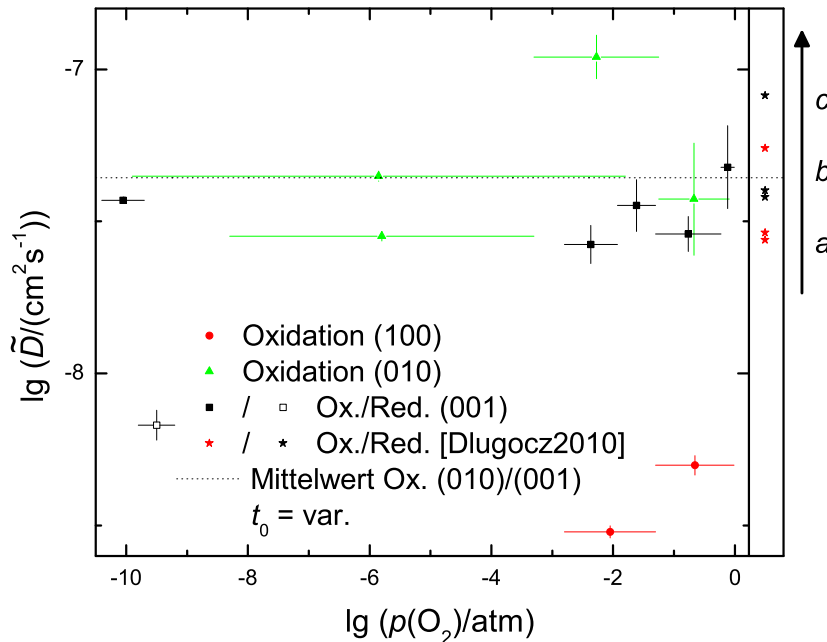


Abbildung 73: Chemische Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (24) in Cobaltsilicat senkrecht zur angegebenen Orientierung bei 1000 °C im Vergleich mit Werten aus der optischen Spektroskopie (rote und schwarze Sterne) bei 957 °C (die Balkenlänge in x-Richtung repräsentiert die Sauerstoffaktivitätsänderung und für die gezeigten  $\tilde{D}$ -Werte aus der optischen Spektroskopie gilt  $\tilde{D}_c > \tilde{D}_b > \tilde{D}_a$ )

Abschließend lässt sich aus den für verschiedene Temperaturen bestimmten Diffusionskoeffizienten über eine Arrheniusauftragung eine Aktivierungsenergie berechnen. Die zur Mittelwertbildung herangezogenen Werte sind im Anhang in Tabelle 31 aufgeführt und die dazugehörige Arrheniusauftragung gibt Abbildung 74 wieder. Dabei zeigt sich, dass die berechneten Diffu-

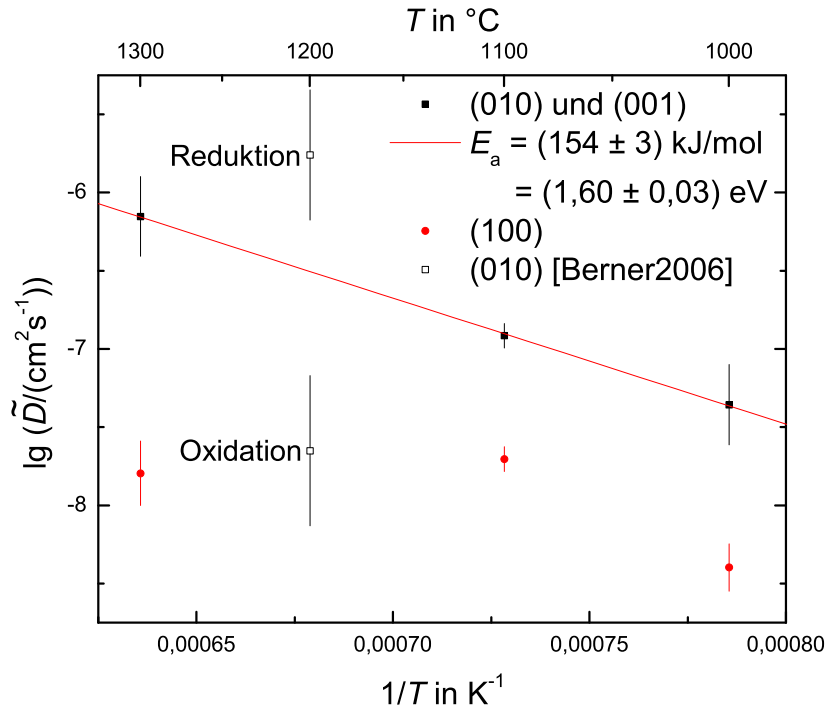


Abbildung 74: Arrhenius-Auftragung der für diese Arbeit aus Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten berechneten mittleren chemischen Diffusionskoeffizienten (siehe Tabelle 31) senkrecht zur angegebenen Orientierung in Cobaltsilicat bei 1000 °C, 1100 °C und 1300 °C (zum Vergleich sind Mittelwerte der in Abbildung 68 gezeigten Diffusionskoeffizienten aus [Berner2006] für 1200 °C gezeigt)

sionskoeffizienten senkrecht zur  $a$ -Achse bei 1300 °C kleiner als bei niedrigeren Temperaturen sind, wodurch die These untermauert wird, dass die Relaxation der Leitfähigkeit entlang der (100)-Richtung nicht rein diffusionskontrolliert abläuft. Der Anstieg von  $\tilde{D}_{(100)}$  zwischen 1000 °C und 1100 °C passt gut zur Steigung der Ausgleichsgeraden für die gemittelten Diffusionskoeffizienten senkrecht zu (010) und (001). Letztere werden trotz der nur vorhandenen drei Wertepaare sehr gut mit einem Arrheniusansatz beschrieben. Die aus [Berner2006] stammenden Werte für 1200 °C wurden dabei nicht in die Auswertung mit einbezogen.

Die aus Abbildung 74 berechnete Aktivierungsenergie von 154 kJ/mol liegt zwischen den in [Dlugocz2010] bestimmten Aktivierungsenergien für die Diffusion parallel zur  $b$ - und  $c$ -Achse bei der Reduktion. Allerdings wurden dort insgesamt sechs  $E_a$ -Werte bestimmt - für die Diffusion entlang jeder Achse je ein Wert für Oxidation und Reduktion. Da dort, genau wie bei der Leitfähigkeitsrelaxation bei 1200 °C, die  $\tilde{D}$ -Werte der Reduktion größer sind, sollten diese zur rein diffusionskontrollierten Relaxation gehören, so dass die Ergebnisse aus der Leitfähigkeitsrelaxation gut mit denen aus der optischen Spektroskopie übereinstimmen. Die in [Dlugocz2010] angegebenen Aktivierungsenergien für die Reduktion liegen zwischen 106 und

260 kJ/mol. Wegen dieses sehr großen Intervalls ist ein genauer quantitativer Vergleich mit den hier bestimmten Diffusionskoeffizienten, die für die kombinierte Diffusion entlang zweier Kristallachsen berechnet wurden, nur bedingt sinnvoll, auch wenn sich prinzipiell eine gute Übereinstimmung ergibt.

Beim Relaxationsprozess im Cobaltsilicat werden neben den Defektelektronen noch Cobalt-leerstellen  $V''_{\text{Co}^{2+}}$  transportiert. Wegen der Elektroneutralität gilt für die Stoffströme

$$j(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) = 2j(V''_{\text{Co}^{2+}}). \quad (229)$$

Für den experimentell bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  ergibt sich daraus schließlich die folgende Abhängigkeit von den dazugehörigen Defektdiffusionskoeffizienten (eine detailliertere Herleitung findet sich in [Dlugocz2010]):

$$\tilde{D} = \frac{3 \cdot D(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) \cdot D(V''_{\text{Co}^{2+}})}{D(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) + 2 \cdot D(V''_{\text{Co}^{2+}})}. \quad (230)$$

Unter der Annahme, dass  $D(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) \gg D(V''_{\text{Co}^{2+}})$  ist, folgt für den Diffusionskoeffizienten der Leerstellen

$$D(V''_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{1}{3}\tilde{D}. \quad (231)$$

Bei bekannter Punktdefektkonzentration lässt sich der Defektdiffusionskoeffizient nach Gleichung (63) aus der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit berechnen. Da in dieser Arbeit sowohl für die Defektkonzentrationen aus [Schwier1973] in Abbildung 44 als auch für die bei 1100 °C gemessene Leitfähigkeit in Abbildung 57 Ausgleichsfunktionen berechnet wurden, können diese zur Bestimmung des Defektdiffusionskoeffizienten nach Gleichung (63) verwendet werden. Die Ausgleichsfunktionen für die Leitfähigkeit entlang der  $c$ -Achse bei 1100 °C und für den Gitterplatzanteil der Cobaltleerstellen sind:

$$\sigma_c = 3,544 \cdot 10^{-2} \cdot a(\text{O}_2)^{0,195} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \quad [\text{diese Arbeit}] \quad (232)$$

$$\text{und } [V''_{\text{Co}^{2+}}] = 7,244 \cdot 10^{-5} \cdot a(\text{O}_2)^{0,168} \quad [\text{Schwier1973}]. \quad (233)$$

Mit  $(V''_{\text{Co}^{2+}}) = 2[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  lässt sich daraus die Leerstellenzahl je Formeleinheit  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  berechnen, so dass sich mit der Elektroneutralitätsbedingung  $2(V''_{\text{Co}^{2+}}) = (\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}})$  unter Vernachlässigung eventueller Assoziate für die Defektelektronenzahl  $(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) = 4[V''_{\text{Co}^{2+}}]$  ergibt. Damit lässt sich dann über das Molvolumen die Defektelektronenkonzentration berechnen:

$$c(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}}) = \frac{(\text{Co}^\bullet_{\text{Co}^{2+}})}{V_m} = \frac{4 \cdot [V''_{\text{Co}^{2+}}] \cdot \rho}{M} = \frac{4 \cdot a(\text{O}_2)^{0,168} \cdot 10^{-4,14} \cdot \rho}{M}. \quad (234)$$

Da Leitfähigkeit und Defektkonzentration theoretisch die gleiche  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit zeigen sollten und die Exponenten in den Gleichungen (232) und (233) relativ ähnlich sind, kürzt sich die Sauerstoffaktivität bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten, so dass sich mit

$\rho(\text{Co}_2\text{SiO}_4) = 4,63 \text{ g/cm}^3$  [CRC2008] schließlich der Wert  $D(\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet) \approx 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  für  $1100^\circ\text{C}$  ergibt.

Berücksichtigt man die unterschiedliche Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit aus den Gleichungen (232) und (233), so ist der resultierende Diffusionskoeffizient proportional zu  $a(\text{O}_2)^{0,027}$ , so dass sich für  $a(\text{O}_2) = 1$  der gleiche theoretische Diffusionskoeffizient ergibt. Für eine Sauerstoffaktivität von  $a(\text{O}_2) = 10^{-10}$ , die am unteren Ende des Stabilitätsbereichs von Cobaltsilicat bei  $1100^\circ\text{C}$  liegt (siehe Abbildung 36), ergibt sich dann mit  $D(\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet) \approx 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ein Wert, der immer noch einhundertmal größer ist als der mittlere chemische Diffusionskoeffizient aus Abbildung 74.

	(100)	(010) und (001)
$T \text{ in } ^\circ\text{C}$	$D(\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'') \text{ in } 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	$D(\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'') \text{ in } 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
1000	$1,3 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,9$
1100	$6,6 \pm 1,2$	$4,1 \pm 0,8$
1300	$5,3 \pm 2,6$	$23 \pm 14$

Tabelle 24: Aus Tabelle 31 nach Gleichung (231) berechnete Diffusionskoeffizienten der Leerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  (die Diffusion erfolgt senkrecht zur angegebenen Orientierung)

Damit erscheint die Annahme  $D(\text{Co}_{\text{Co}^{2+}}^\bullet) \gg D(\text{V}_{\text{Co}^{2+}}'')$  gerechtfertigt, so dass sich abschließend die in Tabelle 24 angegebenen Diffusionskoeffizienten für die Cobaltleerstellen  $\text{V}_{\text{Co}^{2+}}''$  berechnen lassen. Aus diesen Werten ergibt sich dann die gleiche Aktivierungsenergie wie in Abbildung 74, weshalb auf eine erneute Darstellung der Daten verzichtet werden kann. Der oben bestimmte  $E_a$ -Wert von  $154 \text{ kJ/mol}$  ist dann also die Aktivierungsenergie für den Transport einer Cobaltleerstelle in Cobaltsilicat. Dies entspricht im atomaren Sprungmodell dem Platzwechsel eines Cobaltions auf einen benachbarten leeren Gitterplatz. Entsprechend liegt der Wert höher als die Aktivierungsenergien aus Tabelle 22 für die elektrische Leitfähigkeit.

## 5.6 Analyse der untersuchten $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ -Einkristalle

Genau wie bei den Bismutferratproben wurde bei den Cobaltsilicatproben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) geprüft, ob und wie sich die Probenoberfläche im Laufe der Experimente verändert. Insbesondere im Hinblick auf die im Kapitel 5.2 beschriebenen Einflüsse auf den Existenzbereich lässt sich dadurch prüfen, ob es an der Oberfläche zur Bildung weiterer Phasen kommt, wenn sich die Proben für mehrere Wochen bei Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  im Ofen befanden.



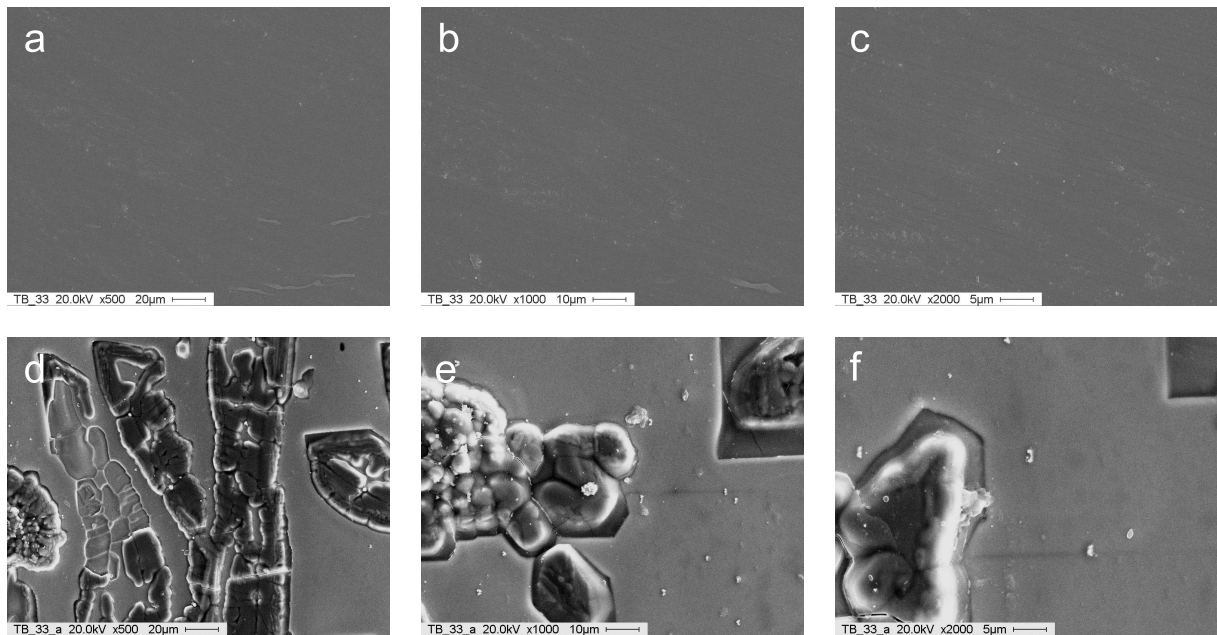


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Probe TB33 mit 500-, 1000- und 2000-facher Vergrößerung vor (a bis c) und nach (d bis f) einer Messzeit von vier Wochen

In Abbildung 75 sind REM-Aufnahmen der Probe TB33 vor der Messung und nach einer Messzeit von vier Wochen gezeigt, wobei die Temperatur die meiste Zeit bei  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  lag. Die Probenoberfläche vor der Messung war mit einem Poliertuch mit  $3\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung spiegelglatt poliert worden, so dass auf den in Abbildung 75 a bis c stehenden Aufnahmen abgesehen von ein paar feinen Riefen nichts zu erkennen ist. Die Aufnahmen d bis f nach vier Wochen Messzeit zeigen hingegen deutliche Veränderungen, die zum einen auf den bei der Variation der Sauerstoffaktivität stattfindenden Sauerstoffeinbau und -abbau oder aber auf das partielle Abdampfen von  $\text{CoO}$  zurückzuführen sein können. Dass Letzteres stattfindet, ist gut zu erkennen an der Blaufärbung des aus Aluminiumoxidkeramik bestehenden Probenhalters, die auf die Bildung von  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  zurückzuführen ist. Da die zuletzt untersuchten Kristalle (Proben TB18, TB33, TB50 und TB51) aber sowieso einen kleinen  $\text{SiO}_2$ -Überschuss enthalten, wirkt sich ein weiterer Verlust von  $\text{CoO}$  jedoch nicht auf die Defektgleichgewichte und den Existenzbereich des Cobaltsilicats aus (vergleiche Kapitel 5.2).

Zur Prüfung der Homogenität der Probenzusammensetzung wurden zusätzlich am Rasterelektronenmikroskop Materialkontrastbilder (compo-Aufnahmen) der Oberfläche aufgenommen, auf denen sich verschieden schwere Elemente und damit auch Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung an Helligkeitsunterschieden erkennen lassen. Die Aufnahmen der Probe TB33 in Abbildung 76 a und b vor den Messungen sind einheitlich hell, so dass die Probe homogen sein sollte. Die Helligkeitsunterschiede nach den Messungen (Abbildung 76 c) resultieren dann lediglich aus der rauerer Oberfläche, da der Rest der ursprünglichen Oberfläche weiterhin eine gleichmäßige Helligkeit aufweist. Da die Probenoberfläche somit während der Messungen wieder rauer wird, ist es für die Leitfähigkeitsmessungen nicht erforderlich, die Proben zuvor spiegelglatt zu polieren. Problematischer ist dieser Vorgang bei der optischen Spektroskopie,

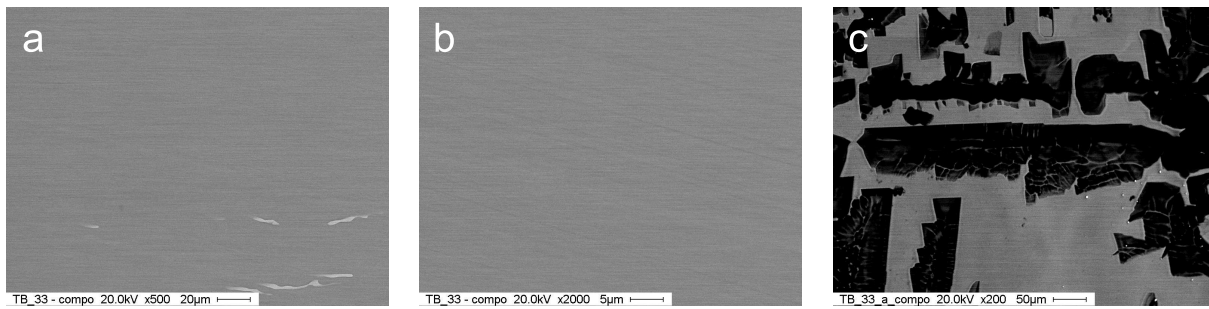


Abbildung 76: Materialkontrastbilder der Probe TB33 vor der Messung mit 500- und 2000-facher Vergrößerung (a und b) und nach einer Messzeit von vier Wochen mit 200-facher Vergrößerung (c)

da eine rauer werdende Oberfläche zu einer stärkeren Lichtstreuung führt, die die gemessene Absorbanz beeinflusst, wodurch die Messzeit mit einer Probe limitiert ist.

In Abbildung 77 sind REM-Aufnahmen einer mit  $30\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung polierten Kristalloberfläche (a bis c) zusammen mit REM-Aufnahmen einer lediglich angeschliffenen Probe ( $20\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung, d bis f) gezeigt. Im Vergleich zu der mit  $3\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung polierten Probe in Abbildung

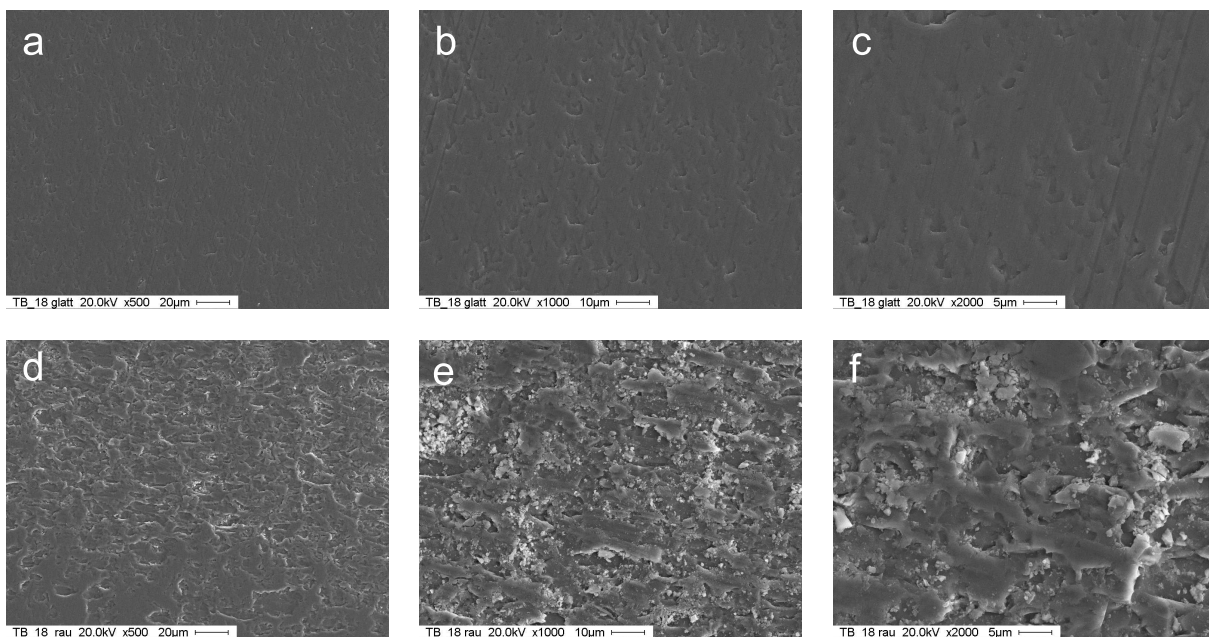


Abbildung 77: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Probe TB18 nach dem Polieren mit  $30\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung (a bis c) und nach dem Schleifen mit  $20\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung (d bis f) in 500-, 1000- und 2000-facher Vergrößerung

75 a bis c zeigt sich eine rauere Probenoberfläche, allerdings entspricht die Rauigkeit der zuvor polierten Probe TB33 nach den Messungen (Abbildung 75 d bis f) eher der lediglich angeschliffenen Probe (Abbildung 77 d bis f) als der mit der größeren Körnung polierten (Abbildung 77 a bis c). Die Unterschiede zwischen polierter und angeschliffener Oberfläche sind aber auch auf dem in Abbildung 78 links gezeigten Probenfoto, das an einem Lichtmikroskop aufgenommen wurde, erkennbar. Trotz der feineren Körnung der Schleifscheibe führt diese zu einer rauerer Oberfläche, wie sich mit dem unterschiedlichen Abrieb erklären lässt. Zum Vergleich ist dort

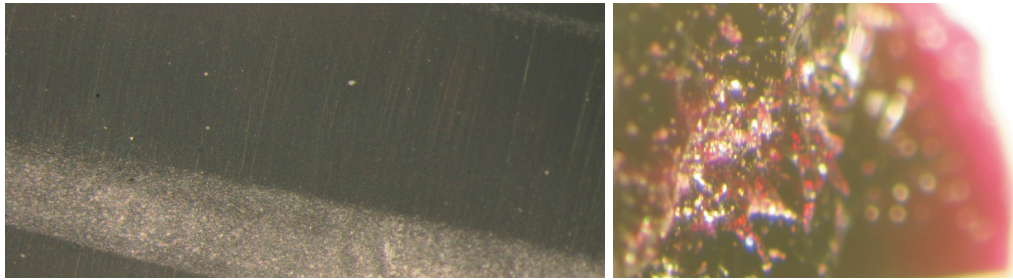


Abbildung 78: links: Probe TB18 mit angeschliffener und mit  $30\text{ }\mu\text{m}$ -Körnung polierter Oberfläche (die dazugehörigen REM-Aufnahmen stehen in Abbildung 77)  
rechts: Foto eines Einkristallbruchstücks

noch ein Kristallstück gezeigt, an dem sich die eigentliche Farbe des Cobaltsilicats erkennen lässt, das als Einkristall ab etwa einem halben Millimeter Dicke schwarz erscheint.

Zum Abschluss ist in Abbildung 79 noch ein Beispiel gezeigt, bei dem Ausscheidungen auf der Kristalloberfläche beobachtet wurden. Allerdings lagen die Bedingungen, unter denen sich die Probe im Ofen befand ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre), teilweise außerhalb des Stabilitätsbereichs in Abbildung 36. Die in Abbildung 79 gezeigte EDX-Analyse ist repräsentativ für die zu erkennenden Ausscheidungen und ergibt ein Stoffmengenverhältnis  $\text{Co}:\text{O}$  von 1:1, so dass es sich bei den Ausscheidungen aller Wahrscheinlichkeit nach um Cobaltoxid  $\text{CoO}$  handelt. Vor der Durchführung weiterer Leitfähigkeitsmessungen an der Probe TB07 wurden diese Ausscheidungen abgeschliffen. REM-Untersuchungen, die nach diesen Messungen vorgenommen wurden, zeigten dann keine weiteren Ausscheidungen.



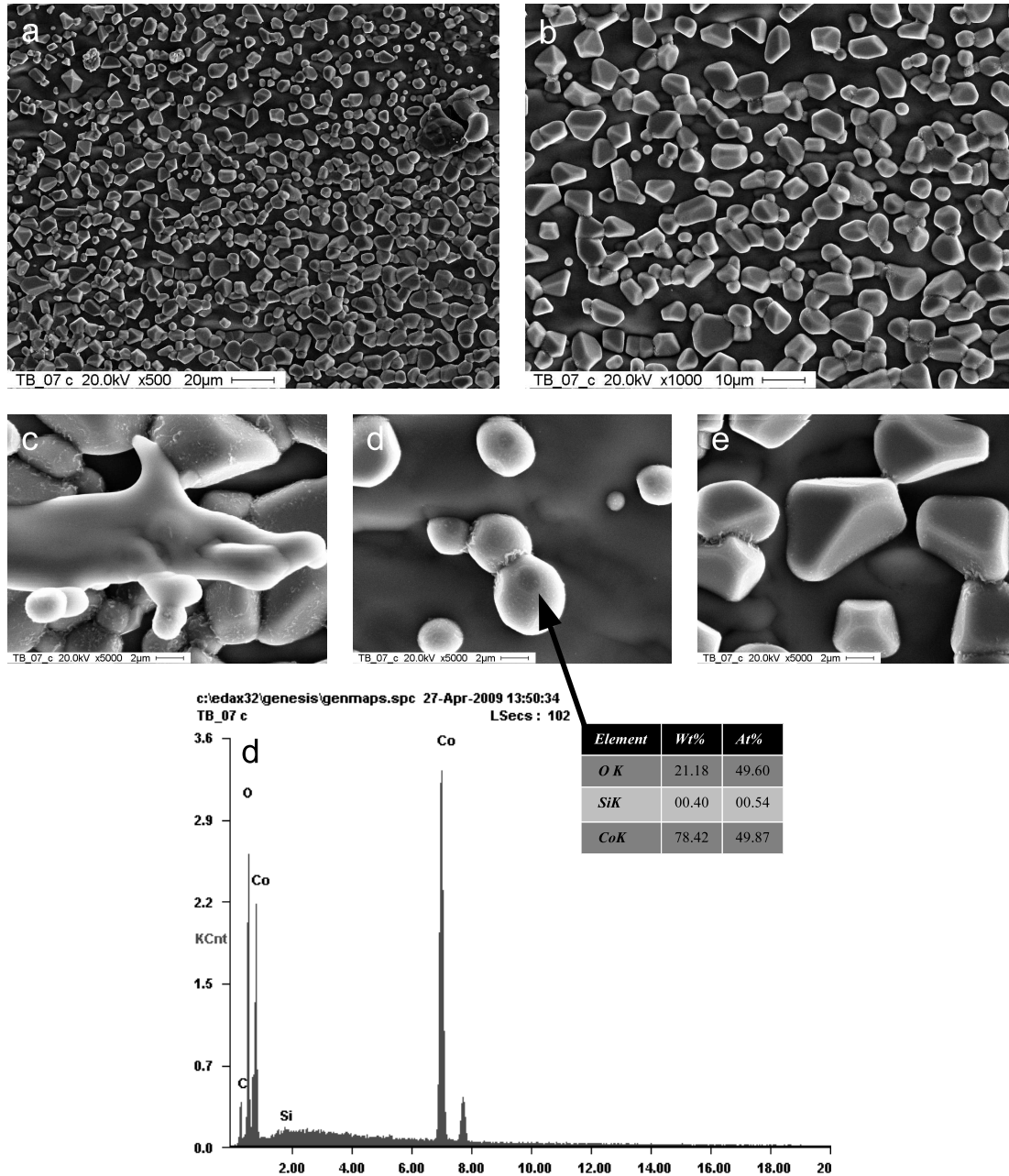


Abbildung 79: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Probe TB07, nachdem diese unter Stickstoff 2 Tage bei 1000 °C, 7 Tage bei 600 °C und 5 Tage bei 200 °C im Ofen verbracht hatte, mit 500- (a), 1000- (b) und 5000-facher Vergrößerung (c bis e) und die EDX-Analyse der in d zu sehenden kugelförmigen Ausscheidung ( $\text{Co} : \text{O} \approx 1 : 1$ )



## 6 Zusammenfassung

Für die hier vorliegende Dissertation wurden systematisch die Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von einkristallinen, komplexen Oxiden untersucht. Mit dem dazu verwendeten Impedanzspektroskopie-Messstand können in situ Leitfähigkeitsmessungen bei bis zu 1350 °C im Sauerstoffaktivitätsbereich  $-30 < \lg a(\text{O}_2) < 0$  durchgeführt werden. Da sowohl das untersuchte Bismutferrat  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  als auch das untersuchte Cobaltorthosilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  nur in einem eingeschränkten Sauerstoffaktivitätsbereich als reine Phase existieren, wurde für diese Arbeit die Leitfähigkeit nur im Bereich  $-11 < \lg a(\text{O}_2) < 0$  untersucht. Beide Oxide kristallisieren in einer orthorhombischen Struktur, so dass eine Anisotropie der Transporteigenschaften zu erwarten ist.

Im Falle des Bismutferrats  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  handelt es sich soweit bekannt um die ersten Untersuchungen zur  $a(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, wobei die Leitfähigkeit entlang der (110)-Richtung gemessen wurde. Die aus temperaturabhängigen Messungen zwischen 400 und 800 °C an Luft und in Stickstoff bestimmte Aktivierungsenergie beträgt dabei etwa 130 kJ/mol. Die isotherm für 700 und 800 °C bei verschiedenen Sauerstoffaktivitäten bestimmte Leitfähigkeit weist ein Minimum bei  $\lg a(\text{O}_2) \approx -0,5$  auf, das sich mit Leitfähigkeitsbeiträgen von Elektronen  $e'$  und Löchern  $h^\bullet$  erklären lässt, wozu letztere in wesentlich größerer Konzentration vorliegen müssen. Die Konzentration der Löcher ist dabei proportional zu  $a(\text{O}_2)^{\frac{1}{n}}$  und die der Elektronen proportional zu  $a(\text{O}_2)^{-\frac{1}{n}}$ . Die experimentell bestimmten Werte von  $n \approx 4$  deuten auf ein Fehlordnungsmodell mit Löchern  $h^\bullet$  und Kationenleerstellen  $V'''_{\text{Bi}^{3+}}$  und  $V'''_{\text{Fe}^{3+}}$  als Majoritätsdefekte hin, in dem die Leerstellenkonzentrationen unabhängig von  $a(\text{O}_2)$  sind.

Erschwerend kam bei den Untersuchungen zur Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  hinzu, dass sich Teile des Materials bei  $\lg a(\text{O}_2) < -3$  irreversibel in die Oxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zersetzten, wodurch die elektrische Leitfähigkeit stark anstieg. Im Hinblick auf den potenziellen Einsatz dieses Materials etwa als Gassensor sind somit weitere Untersuchungen zu dessen Stabilität erforderlich. Aus der Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit nach sprunghaften Sauerstoffaktivitätsänderungen konnten für 800 °C effektive chemische Diffusionskoeffizienten von  $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  ermittelt werden. Zur weiteren Aufklärung welche Ladungsträger dabei transportiert werden und welche Ladungsträger die gemessene elektrische Leitfähigkeit hervorrufen, sind Untersuchungen mit anderen Methoden nötig.

Für das Cobaltorthosilicat  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  wurde neben der Temperatur- und Sauerstoffaktivitätsabhängigkeit auch erstmals die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit an orientierten Einkristallproben untersucht. Die dabei gefundene Anisotropie  $\sigma_c > \sigma_b \approx \sigma_a$  deckt sich dabei sowohl mit der Anisotropie der Defektdiffusion aus der optischen Spektroskopie [Dlugocz2010] als auch mit der Anisotropie der Cobalttracerdiffusion in diesem Material [Tang2011]. Neben den experimentellen Untersuchungen wurde der theoretische thermodynamische Existenzbereich dieses ternären Oxids für die Phasengrenzen zu Co, CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{SiO}_2$  bestimmt. Da der Sauerstoffaktivitätsbereich des Einphasengebiets bei konstantem Co:Si-Verhältnis relativ klein

ist, existiert ein realer Kristall im Experiment immer im Gleichgewicht mit CoO oder SiO<sub>2</sub>. Zur Fixierung dieses Gleichgewichts wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dieckmann (Cornell University, NY, USA) auch Cobaltsilicateinkristalle mit SiO<sub>2</sub>-Überschuss synthetisiert und für Leitfähigkeitsmessungen zur Verfügung gestellt.

Die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit von Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> zwischen 700 und 1300 °C liegt an Luft bei etwa 70 kJ/mol. Die Leitfähigkeit wird dabei von Defektelektronen Co<sup>•</sup><sub>Co2+</sub> dominiert [Hirsch1990], deren Konzentration proportional zu  $a(\text{O}_2)^{\frac{1}{n}}$  ist. Die sich zwischen 1100 und 1300 °C ergebenden  $n$ -Werte liegen zwischen 5,1 und 6,7 und lassen sich mit Defektmodellen erklären, die die Assoziation von Defektelektronen Co<sup>•</sup><sub>Co2+</sub> und Cobaltleerstellen V<sup>''</sup><sub>Co2+</sub> vernachlässigen (bei vollständiger Assoziation von Co<sup>•</sup><sub>Co2+</sub> und V<sup>''</sup><sub>Co2+</sub> wäre  $n = 4$  zu erwarten). Für  $T = 1000$  °C ergeben sich  $n$ -Werte von über acht, weil es bei dieser Temperatur wegen der langsameren Defektdiffusion zu keiner vollständigen Einstellung der Defektgleichgewichte im Cobaltsilicat kommt. Zukünftige Untersuchungen der Defektgleichgewichte im Cobaltsilicat sollten daher möglichst oberhalb von 1100 °C oder an sehr dünnen Proben durchgeführt werden.

Die Relaxation der elektrischen Leitfähigkeit zwischen 1000 und 1300 °C nach einer schnellen Änderung der Sauerstoffaktivität konnte mit einem effektiven chemischen Diffusionskoeffizienten  $\tilde{D}$  für die beiden zur Achse der Leitfähigkeitsmessung senkrechten Kristallachsen beschrieben werden. Wegen der Elektroneutralität diffundieren Co<sup>•</sup><sub>Co2+</sub> und V<sup>''</sup><sub>Co2+</sub> parallel und es gilt  $\tilde{D} = 3D(\text{V}_{\text{Co2+}}'')$ . Die bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten senkrecht zu (010) und (001) stimmen dabei gut überein und liegen über denen senkrecht zu (100). Letzteres ist möglicherweise auf einen orientierungsabhängigen Einfluss der Oberflächendurchtrittsreaktion beim Sauerstoffeinbau und -ausbau zurückzuführen.

Dass die Oberflächendurchtrittsreaktion beim Relaxationsprozess durchaus eine Rolle spielt, zeigt sich unter anderem daran, dass aus Reduktions- und Oxidationsexperimenten teilweise unterschiedliche Diffusionskoeffizienten erhalten wurden und dass einige Relaxationsexperimente nicht mit dem verwendeten zweidimensionalen Diffusionsmodell aus Gleichung (24) beschrieben werden konnten. Diese Experimente konnten jedoch auch nicht mit dem kombinierten Modell aus Diffusion und Oberflächenreaktion erster Ordnung aus Gleichung (30) beschrieben werden. Die beste Beschreibung lieferte stattdessen das Modell einer Kinetik zweiter Ordnung nach Gleichung (40). Aus den für verschiedene Temperaturen bestimmten Defektdiffusionskoeffizienten  $D(\text{V}_{\text{Co2+}}'')$  ergab sich schließlich eine Aktivierungsenergie von 154 kJ/mol für den Transport von Cobaltleerstellen in Cobaltsilicat. Die dazu verwendeten mittleren Defektdiffusionskoeffizienten senkrecht zu (010) und (001) liegen zwischen  $D(\text{V}_{\text{Co2+}}'') = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  für 1000 °C und  $D(\text{V}_{\text{Co2+}}'') = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  für 1300 °C.



## A Quellenverzeichnis

### Literatur

[Aukrust1963] E. Aukrust, A. Muan:

The Stabilities of  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$

J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, Nr. 7, 1963, 358

[Barin1995] I. Barin:

Thermochemical Data of Pure Substances

VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3. Auflage, 1995

[Barsoukov2005] E. Barsoukov, J. R. Macdonald:

Impedance Spectroscopy

Wiley-Interscience, New Jersey, 2. Auflage, 2005

[Berner2006] T. Berner:

Orientierungsabhängige elektrische Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsrelaxation von einkristallinem  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

Diplomarbeit, TU Braunschweig, 2006

[Bragg1926] W. L. Bragg, G. B. Brown:

Die Struktur des Olivins

Z. Kristallogr. Krist., 63, 1926, 538 - 556

[Bryant1969] P. E. C. Bryant, W. W. Smeltzer:

The Dissociation Pressure of Hematite

J. Electrochem. Soc., Vol. 116, Nr. 10, 1969, 1409 - 1410

[Buerger1944] M. J. Buerger:

The Photography of the Reciprocal Lattice: ASXRED Monograph Number 1

Murray Print Co., Cambridge, Mass., 1. Auflage, 1944

[Buerger1970] M. J. Buerger:

Contemporary crystallography

McGraw-Hill Book Co., New York, 1. Auflage, 1970

- [Burianek2009] M. Burianek, M. Mühlberg, M. Woll, M. Schmücker, T. M. Gesing, H. Schneider:  
Single-crystal growth and characterization of mullite-type orthorhombic  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$   
( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ )  
Cryst. Res. Technol., Vol. 44, Nr. 10, 2009, 1156 - 1162
- [Carslaw1986] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger:  
Conduction of Heat in Solids  
Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage, 1986
- [Chang1972] R. H. Chang, J. B. Wagner, jr.:  
Direct-Current Conductivity and Iron Tracer Diffusion in Hematite at High Temperatures  
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, Nr. 4, 1972, 211 - 213
- [Crank1975] J. Crank:  
The Mathematics of Diffusion  
Oxford University Press, Oxford, 2. Auflage, 1975
- [CRC2008] D. R. Lide (Herausgeber):  
CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005  
<http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, 2005
- [Dayal1967] R. R. Dayal, R. E. Johnson, A. Muan:  
Stability of mullite as derived from equilibria in the system  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$   
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, Nr. 10, 1967, 537 - 540
- [denOtter2001] M. W. den Otter, H. J. M. Bouwmeester, B. A. Boukamp, H. Verweij:  
Reactor Flush Time Correction in Relaxation Experiments  
J. Electrochem. Soc., Vol. 148, Nr. 2, 2001, J1 - J6
- [Dieckmann1983] R. Dieckmann:  
Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel  
Habilitationsschrift, Universität Hannover, 1983

[Dieckmann1991] R. Dieckmann:

Transition metal oxide-platinum alloy phase equilibria and their consequences for nonstoichiometry measurements

Solid State Ionics, 45, 1991, 271 - 276

[Dlugocz2010] S. Dlugocz:

Untersuchungen zur Redox- und Defekt-Kinetik sowie zu den optischen Eigenschaften oxidischer Verbindungen mit Hilfe der optischen Spektroskopie

Dissertation, TU Braunschweig, 2010

[Fischer1975] W. A. Fischer, D. Janke:

Metallurgische Elektrochemie

Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1975

[Fischer2005] R. X. Fischer, H. Schneider

The Mullite-type Family of Crystal Structures

In H. Schneider, S. Komarneni:

Mullite

Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 2005

[Gerthsen2006] D. Meschede:

Gerthsen Physik

Springer Verlag, Berlin, 23. Auflage, 2006

[Giddings1973] R. A. Giddings, R. S. Gordon:

Review of Oxygen Activities and Phase Boundaries in Wustite as Determined by Electromotive-Force and Gravimetric Methods

J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, Nr. 3, 1973, 111 - 116

[Glicksman2000] M. E. Glicksman:

Diffusion in Solids - Field Theory, Solid-State Principles, and Applications

John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage, 2000

[Greskovich1970] C. Greskovich, H. Schmalzried:

Nonstoichiometry and electronic defects in  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  and in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ - $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystalline solutions

J. Phys. Chem. Solids, 31, 1970, 639 - 646

[Hahn2002] T. Hahn:

International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry  
Springer-Verlag, Berlin, 5. Auflage, 2002

[Harwig1978] H. A. Harwig:

On the Structure of Bismuthsesquioxide: the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$ -Phase  
Z. anorg. allg. Chem., 444, 1978, 151 - 166

[Harwig1978A] H. A. Harwig, A. G. Gerards:

Electrical Properties of the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  Phases of Bismuth Sesquioxide  
J. Solid State Chem., 26, 1978, 265 - 274

[Harwig1979] H. A. Harwig, A. G. Gerards:

The polymorphism of Bismuth sesquioxide  
Thermochim. Acta, 28, 1979, 121 - 131

[Hirsch1990] L. Hirsch:

Electrical Conduction of  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$   
Phys. Chem. Miner., 17, 1990, 187 - 190

[Holleman1995] N. Wiberg:

Lehrbuch der Anorganischen Chemie  
de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, 1995

[Huebner1975] J. S. Huebner:

Oxygen Fugacity Values of Furnace Gas Mixtures  
Am. Mineral., 60, 1975, 815 - 823

[Kennelly1984] A. E. Kennelly:

Impedance  
P. IEEE, Vol. 72, Nr. 4, 1984, 463 - 492

[Kimizuka1981] N. Kimizuka, E. Takayama:

Modified mixed-gas flow method for controlling the oxygen partial pressure in a furnace,  
using a  $\text{CO}_2$ -CO system  
Rev. Sci. Instrum., Vol. 52, Nr. 4, 1981, 625 - 627

- [Kopyto2001] M. Kopyto, L. A. Zabdyr, K. Fitzner:  
Thermodynamic properties of cobalt orthosilicate  
Arch. Metall., Vol. 46, Nr. 4, 2001, 446 - 454
- [Lange1997] F. Lange, M. Martin:  
The Electrical Conductivity of CoO: Experimental Results and a New Conductivity Model  
Berich. Bunsen Gesell., 101, 1997, 176 - 184
- [Lu1995] F.-H. Lu, M. L. Newhouse, R. Dieckmann, J. Xue:  
Platinum - a non-inert material reacting with oxides  
Solid State Ionics, 75, 1995, 187 - 192
- [MacKenzie2008] K. J. D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel:  
The electronic properties of complex oxides of bismuth with the mullite structure  
J. Eur. Ceram. Soc., 28, 2008, 499 - 504
- [Manning1968] J. R. Manning:  
Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals  
D. Van Nostrand Company, New Jersey, 1. Auflage, 1968
- [Milch1973] A. Milch:  
On the formation and thermal stability of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  films  
Thin Solid Films, 17, 1973, 231 - 236
- [Müller-Sommer1997] M. Müller-Sommer, R. Hock, A. Kirfel:  
Rietveld refinement study of the cation distribution in (Co, Mg)-olivine solid solution  
Phys. Chem. Miner., 24, 1997, 17 - 23
- [Nakamura1983] A. Nakamura, H. Schmalzried:  
On the Nonstoichiometry and Point Defects of Olivine  
Phys. Chem. Miner., 10, 1983, 27 - 37
- [Niizeki1968] N. Niizeki, M. Wachi:  
The crystal structures of  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$  and  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$   
Z. Kristallogr., 127, 1968, 173 - 187

[Nitsan1974] U. Nitsan:

Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction

J. Geophys. Res., Vol. 79, Nr. 5, 1974, 706 - 711

[Nye1957] J. F. Nye:

Physical properties of crystals

Their representation by tensors and matrices

Oxford University Press, Oxford, 1. Auflage, 1957

[O'Neill1987] H. S. C. O'Neill:

Free energies of formation of NiO, CoO, Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Am. Mineral., 72, 1987, 280 - 291

[Padhi1997] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough:

Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries

J. Electrochem. Soc., Vol. 144, Nr. 4, 1997, 1188 - 1194

[Peters1959] H. Peters, H.-H. Möbius:

Elektrochemische Untersuchung der Gleichgewichte  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$   
und  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$

Z. Phys. Chem. - Leipzig, 209, 1959, 298 - 309

[Phapale2008] S. Phapale, R. Mishra, D. Das:

Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary  
Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

J. Nucl. Mater., 373, 2008, 137 - 141

[Poghossian1991] A. S. Poghossian, H. V. Abovian, P. B. Avakian, S. H. Mrktchian,  
V. M. Haroutunian:

Bismut Ferrites: New Materials for Semiconductor Gas Sensors

Sensor. Actuat. B - Chem., 4, 1991, 545 - 549

[Rizzo1969] H. F. Rizzo, R. S. Gordon, I. B. Cutler:

The Determination of Phase Boundaries and Thermodynamic Functions in the Iron-Oxygen  
System by EMF Measurements

J. Electrochem. Soc., Vol. 116, Nr. 2, 1969, 266 - 274

- [Róg1974] G. Róg, B. Langanke, G. Borchardt, H. Schmalzried:  
Determination of the standard Gibbs free energies of formation of the silicates of cobalt, magnesium, and strontium by e.m.f. measurements  
J. Chem. Thermodyn., 6, 1974, 1113 - 1119
- [Ruan2009] Q.-J. Ruan, W.-D. Zhang:  
Tunable Morphology of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  Crystals for Photocatalytic Oxidation  
J. Phys. Chem. C, 113, 2009, 4168 - 4173
- [Sandner1990] R. Sandner:  
Nichtstöchiometrie und Fehlordnung im  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (Tephroit)  
Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1990
- [Schock1985] R. Schock, A. Duba:  
Point Defects and the Mechanisms of Electrical Conduction in Olivine  
In R. Schock:  
Point Defects in Minerals  
Geophys. Monogr. Ser. 31, American Geophysical Union, Washington, 1985, 88 - 96
- [Schock1989] R. Schock, A. Duba, T. Shankland:  
Electrical Conduction in Olivine  
J. Geophys. Res., Vol. 94, 1989, 5829 - 5839
- [Schwier1973] G. Schwier, R. Dieckmann, H. Schmalzried:  
Punktfehlstellen in Oxidmischphasen (I) Fehlstellenthermodynamik der Mischphasen  
 $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$  und  $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$   
Berich. Bunsen Gesell., Bd. 77, Nr. 6, 1973, 402 - 408
- [Schwier1973A] G. Schwier, H. Schmalzried:  
Punktfehlstellen in Oxidmischphasen II. Beweglichkeit der Defektelektroden in  
 $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})\text{O}$  und  $(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$   
Berich. Bunsen Gesell., Bd. 77, Nr. 9, 1973, 721 - 726
- [Speranskaya1965] E. I. Speranskaya, V. M. Skorikov, E. Y. Rode, V. A. Terekhova:  
The phase diagram of the system bismuth oxide - ferric oxide  
Russ. Chem. B+, Vol. 14, Nr. 5, 1965, 873 - 874



[Stüber1993] C. Stüber:

Punktfehlordnung und elektrische Leitfähigkeit im  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (Tephroit)

Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1990

[Tang2011] Q. Tang, R. Dieckmann:

Floating-zone growth and characterization of single crystals of cobalt orthosilicate,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$

J. Cryst. Growth, 317, 2011, 119 - 127

[Tannhauser1962] D. S. Tannhauser:

Conductivity in iron oxides

J. Phys. Chem. Solids, 23, 1962, 25 - 34

[Tsai1993] T.-L. Tsai, D. A. Robinson, R. Dieckmann:

Preparation of Olivines  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$  by a Sol-Gel Technique

J. Mater. Synth. Proces., Vol. 1, Nr. 6, 1993, 395 - 404

[Tsai1996] T.-L. Tsai, S. A. Markgraf, R. Dieckmann:

Floating-zone growth and characterization of  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  single crystals

J. Cryst. Growth, 169, 1996, 759 - 763

[Tsai1997] T.-L. Tsai, R. Dieckmann:

Point Defects and Transport of Matter and Charge in Olivines,  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$

Mater. Sci. Forum, 239-241, 1997, 399 - 402

[Tsai2002] T.-L. Tsai, R. Dieckmann:

Variation of the oxygen content and point defects in olivines,  $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ,  $0.2 \leq x \leq 1.0$

Phys. Chem. Miner., 29, 2002, 680 - 694

[Tsai2011] T.-L. Tsai, K.-D. Becker, R. Dieckmann:

Point Defects and Orientation-dependent Transport of Matter and Charge in Iron-containing Olivines

Solid State Ionics, 194, 2011, 17 - 32

[Ullrich1999] K. Ullrich:

Optische in-situ Spektroskopie an Olivinen: Temperaturabhängigkeit der Spektren, elektronische Defekte und Defektkinetik

Dissertation, TU Braunschweig, 1999

[Verkerk1980] M. J. Verkerk, A. J. Burggraaf:

Free energy of formation of stabilized  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fcc) from e.m.f. measurements

J. Appl. Electrochem., 10, 1980, 677 - 681

[Wagner1936] C. Wagner, E. Koch:

Elektrische Leitfähigkeit und Fehlorderungserscheinungen der Oxyde von Eisen, Kobalt und Zink

Z. Phys. Chem. B - Chem. E., 32, 1936, 439 - 446

[Weiss1983] A. Weiss, H. Witte:

Kristallstruktur und chemische Bindung

Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage, 1983

[Williamson1919] E. Williamson, L. Adams:

Temperature Distribution in Solids during Heating or Cooling

Phys. Rev., Vol. 14, Nr. 2, 1919, 99 - 114

## B Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat

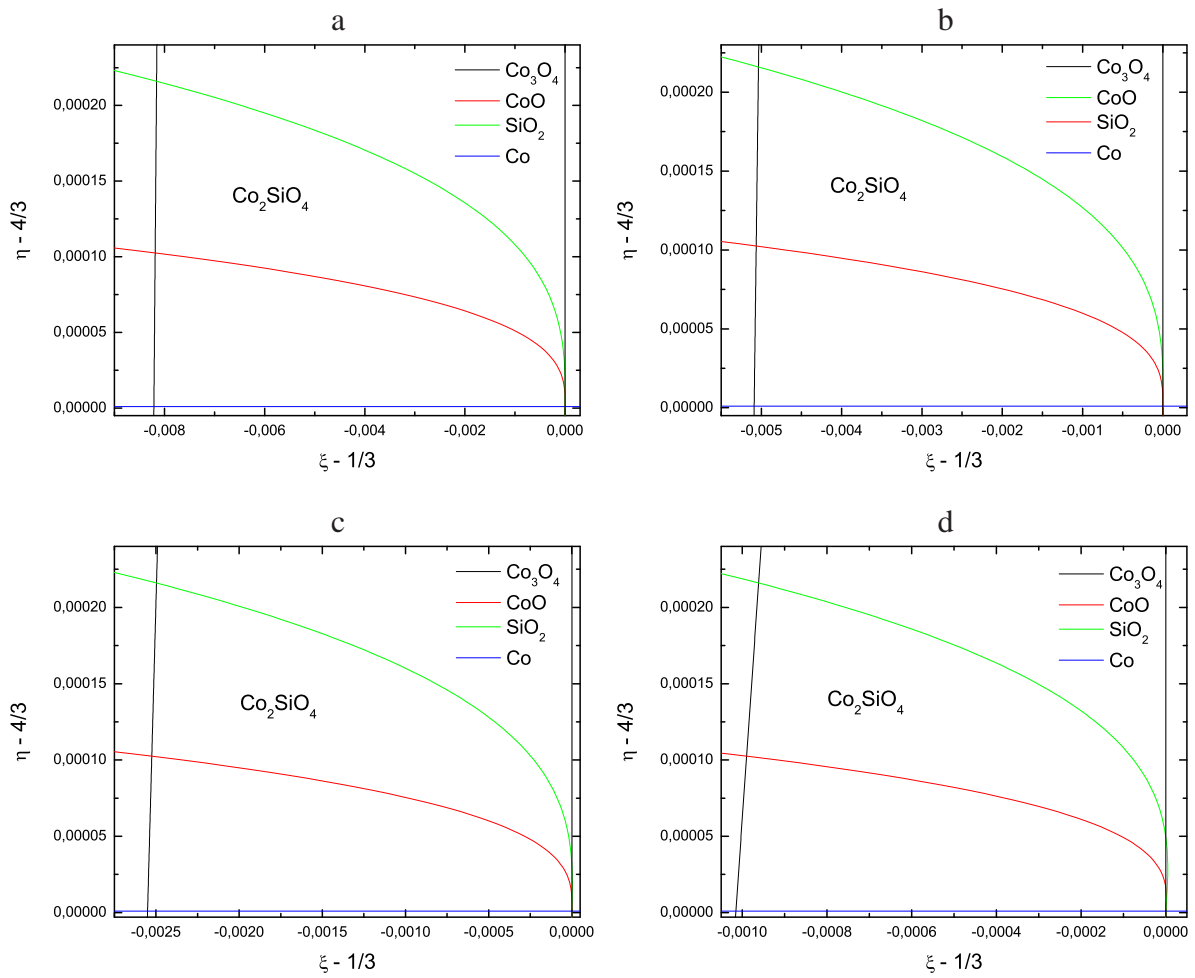


Abbildung 80: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C (a bis d) in Abhängigkeit von  $\bar{\eta}$  und  $\bar{\xi}$  für verschiedene  $K_{159}$  (a bis d beziehen sich auf Tabelle 18)

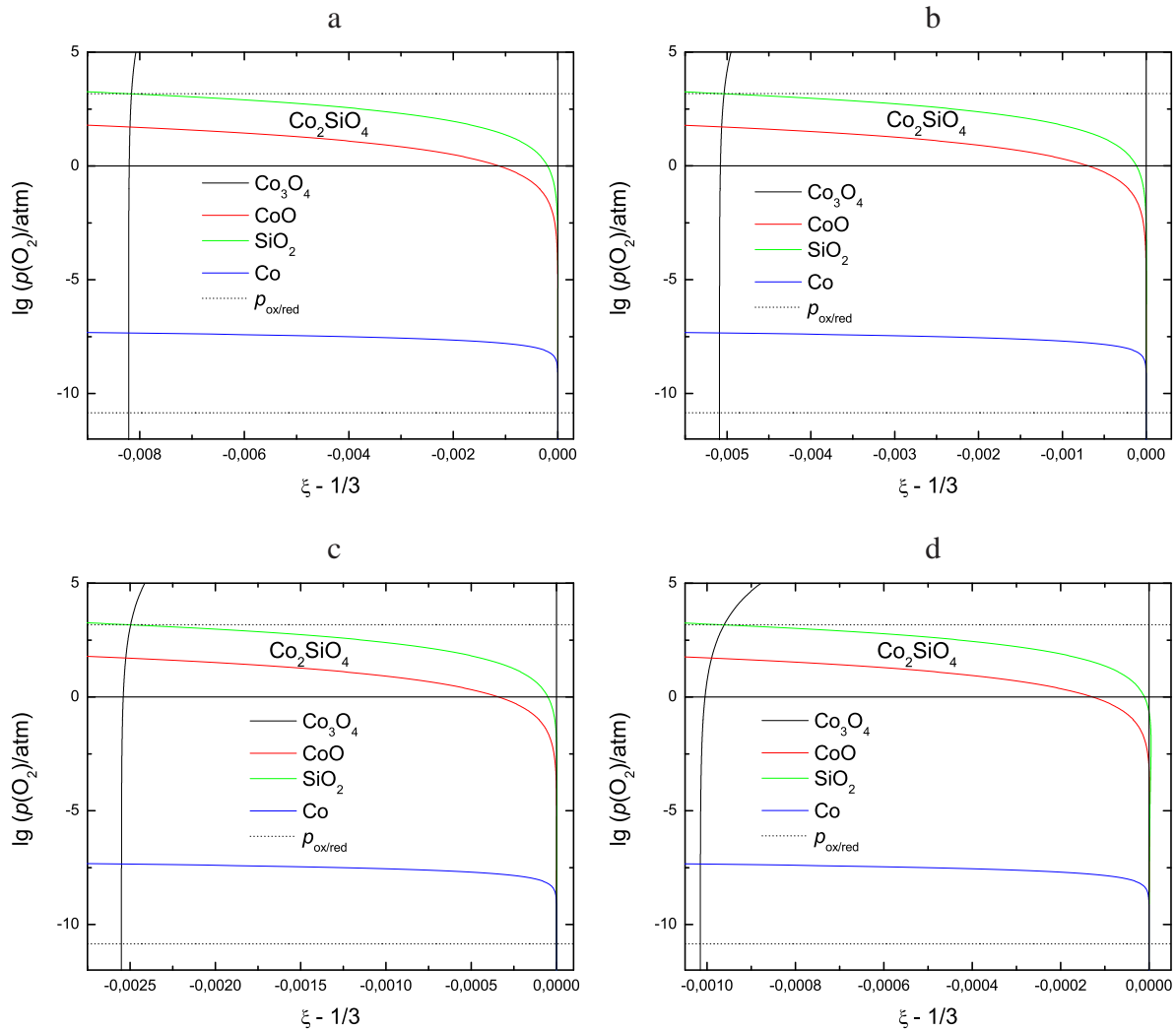


Abbildung 81: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C (a bis d) in Abhängigkeit von  $\lg p(\text{O}_2)$  und  $\xi$  für verschiedene  $K_{159}$  (a bis d beziehen sich auf Tabelle 18)

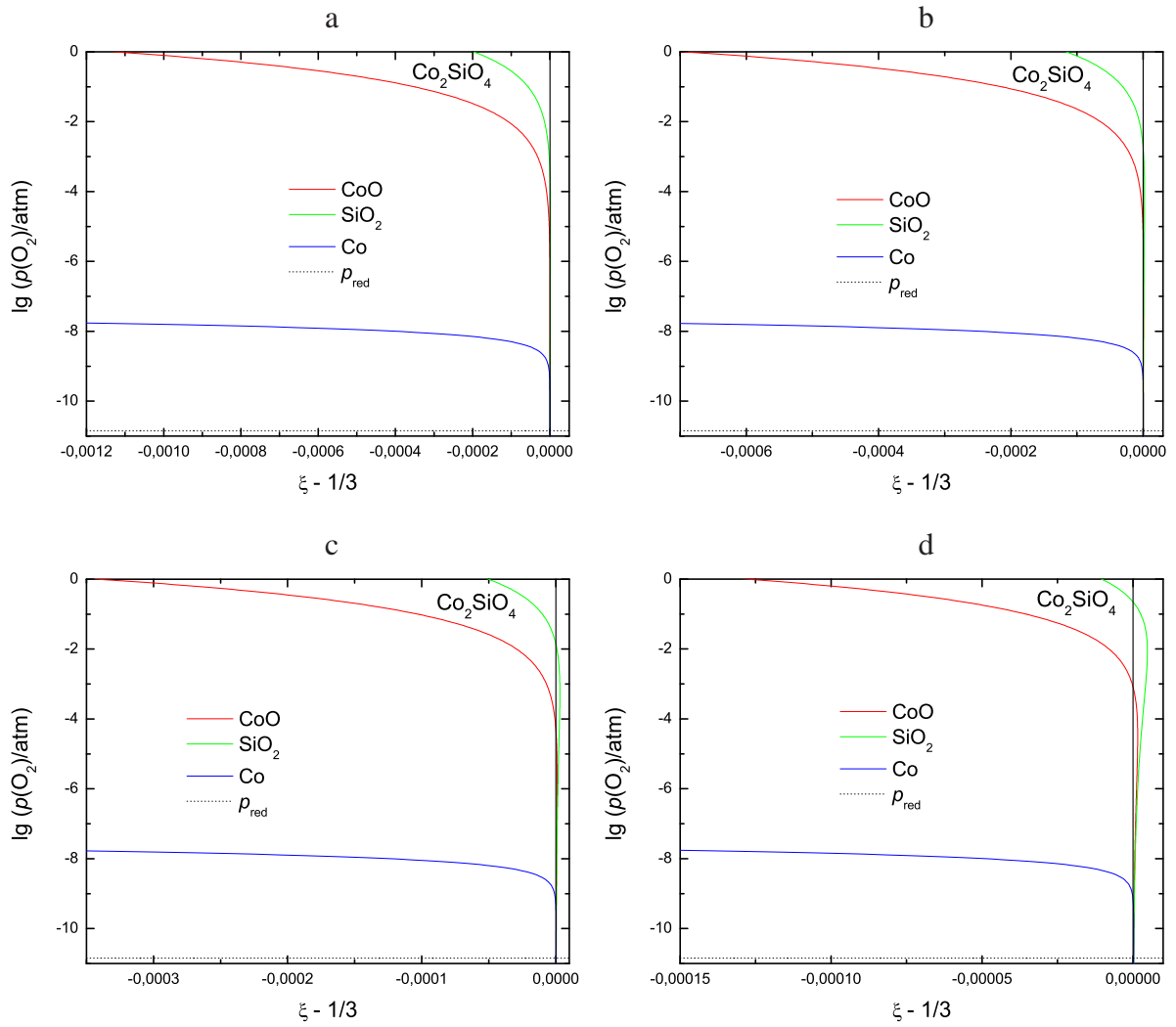


Abbildung 82: Thermodynamischer Existenzbereich von Cobaltsilicat bei 1100 °C (a bis d) in Abhängigkeit von  $\lg p(\text{O}_2)$  und  $\xi$  für verschiedene  $K_{159}$  (a bis d beziehen sich auf Tabelle 18)

## C Relaxationsexperimente

$T$ in °C	Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
				$t_0 = 0$	variables $t_0$	
800	01	-3,24	-2,13	$6,7 \pm 0,3$	$6,6 \pm 0,3$	$-139 \pm 149$
	02	-2,13	-1,13	$2,9 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,5$	$164340 \pm 2 \cdot 10^{-5}$
	03	-1,44	-2,43	$3,0 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,7$	$7455 \pm 11939$
	04	-2,43	-3,28	$2,50 \pm 0,11$	$2,52 \pm 0,13$	$195 \pm 831$
700	01	-3,25	-2,14	$1,80 \pm 0,15$	$2,1 \pm 0,3$	$2207 \pm 1776$
	02	-2,14	-1,14	$3,2 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,6$	$-776 \pm 362$
	03	-1,63	-2,40	$2,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$151521 \pm 2 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 25: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit der Bismutferratprobe  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9\text{a}$  bei 700 °C und bei 800 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (vergleiche Abbildung 24)

Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
			$t_0 = 0$	variables $t_0$	
01	-0,94	-1,24	$7,23 \pm 0,03$	$7,26 \pm 0,03$	$43 \pm 21$
04	-0,50	-1,53	$4,92 \pm 0,09$	$6,47 \pm 0,04$	$26330 \pm 2 \cdot 10^{-10}$
05	-2,21	-2,77	$5,40 \pm 0,02$	$5,57 \pm 0,02$	$622 \pm 35$
06	-2,77	-1,98	$8,686 \pm 0,008$	$8,633 \pm 0,007$	$-58 \pm 4$
07	-1,98	-1,55	$10,21 \pm 0,04$	$10,13 \pm 0,04$	$-39 \pm 10$
08	-1,55	-1,15	$10,82 \pm 0,07$	$10,74 \pm 0,08$	$-33 \pm 15$
09	-1,15	-0,75	$11,40 \pm 0,06$	$11,36 \pm 0,06$	$-25 \pm 16$
10	-0,24	-0,17	$5,0 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,5$	$111 \pm 348$
11	-0,17	-0,09	$6,0 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,3$	$1028 \pm 431$
12	-0,09	-0,14	$8,0 \pm 0,7$	$8,1 \pm 0,8$	$87 \pm 281$
13	-0,14	-0,20	$6,4 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,5$	$202 \pm 215$
14	-0,20	-0,28	$10,8 \pm 0,9$	$9,6 \pm 1,0$	$-223 \pm 68$
15	-0,28	-0,36	$7,2 \pm 0,7$	$8,1 \pm 1,0$	$746 \pm 790$
16	-0,76	-0,95	$5,36 \pm 0,08$	$5,34 \pm 0,09$	$-44 \pm 101$
17	-0,95	-1,26	$7,23 \pm 0,03$	$7,26 \pm 0,03$	$43 \pm 21$
18	-1,26	-2,89	$5,15 \pm 0,03$	$5,53 \pm 0,02$	$1415 \pm 53$

Tabelle 26: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit der Bismutferritprobe Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>b bei 800 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (vergleiche Abbildung 22)



Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
			$t_0 = 0$	variables $t_0$	
TB51W01	-1,57	-0,74	$10 \pm 3$	$9 \pm 4$	$-10 \pm 30$
TB51W02	-0,74	-0,02	$1,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$	$-10 \pm 190$
TB51W05	-5,71	-6,56	$5,4 \pm 0,4$	$5,4 \pm 0,4$	$0 \pm 20$
TB51W06	-6,56	-7,95	$12 \pm 2$	$14 \pm 2$	$20 \pm 50$
TB51W07	-7,95	-7,21	$16 \pm 3$	$17 \pm 4$	$10 \pm 40$
TB51W08	-7,21	-5,87	$11 \pm 3$	$13 \pm 4$	$200 \pm 600$
TB51W09	-6,87	-6,09	$6,5 \pm 0,6$	$7,2 \pm 0,8$	$100 \pm 200$
TB51W10	-6,09	-5,06	$4,3 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,3$	$60 \pm 60$
TB51W11	-5,06	-4,33	$4,1 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,6$	$100 \pm 200$
TB51W12	-4,33	-3,25	$2,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	$-40 \pm 30$
TB51W13	-3,25	-3,23	$2,3 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$50 \pm 130$
TB51W19	-2,88	-1,71	$28 \pm 2$	$3,8 \pm 0,4$	$-79 \pm 8$
TB51W20	-1,71	-2,64	$4,7 \pm 0,5$	$6,9 \pm 0,4$	$4706 \pm 4 \cdot 10^{-6}$
TB51W23	-6,18	-6,80	$4,0 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,9$	$-10 \pm 60$
TB51W28	-7,05	-6,56	$10 \pm 3$	$8 \pm 4$	$-20 \pm 30$
TB51W29	-6,56	-5,93	$4 \pm 2$	$4 \pm 2$	$-40 \pm 40$
TB51W30	-5,93	-4,90	$4,1 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,6$	$0 \pm 200$

Tabelle 27: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit von Cobalt-silicat in (010)-Richtung bei 1300 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (vergleiche Abbildung 60)

Orientierung	Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
				$t_0 = 0$	variables $t_0$	
(100)	TB18W1	-3,51	-1,95	$0,335 \pm 0,013$	$0,246 \pm 0,009$	$-810 \pm 40$
	TB18W2	-1,95	-1,00	$0,160 \pm 0,006$	$0,142 \pm 0,006$	$-1050 \pm 70$
	TB18W3	-0,71	-0,18	$0,065 \pm 0,007$	$0,059 \pm 0,009$	$-3000 \pm 400$
	TB18W4	-0,18	-1,54	$0,299 \pm 0,009$	$0,225 \pm 0,006$	$-1000 \pm 30$
	TB18W5	-2,35	-3,80	$0,169 \pm 0,004$	$0,129 \pm 0,003$	$-1660 \pm 60$
(010)	TB50W1	-0,68	-0,44	$8,8 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,6$	$190 \pm 120$
	TB50W2	-0,44	-0,31	$6,2 \pm 0,2$	$6,6 \pm 0,2$	$40 \pm 20$
(001)	TB33W1	-0,57	-0,47	$1,45 \pm 0,05$	$1,43 \pm 0,05$	$-50 \pm 40$
	TB33W2	-0,55	-0,50	$2,6 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	$80 \pm 150$
	TB33W3	-4,50	-5,23	$7,7 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,6$	$70 \pm 70$
	TB33W4	-6,74	-7,40	$10,3 \pm 0,9$	$13,7 \pm 0,7$	$3458 \pm 3 \cdot 10^{-7}$
	TB33W5	-7,40	-8,21	$5,5 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,5$	$180 \pm 170$
	TB33W6	-7,91	-7,25	$9,9 \pm 0,5$	$13,1 \pm 0,4$	$2918 \pm 4 \cdot 10^{-8}$
	TB33W7	-7,25	-6,95	$5,3 \pm 0,7$	$5,4 \pm 0,8$	$10 \pm 70$
	TB33W8	-6,95	-6,35	$9,0 \pm 0,5$	$9,8 \pm 0,7$	$60 \pm 60$
	TB33W9	-6,35	-5,65	$6,8 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,5$	$170 \pm 100$

Tabelle 28: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit von Cobalt-silicat bei 1300 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (die angegebene Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung, vergleiche Abbildungen 60 und 61)

Orien- tierung	Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
				$t_0 = 0$	variables $t_0$	
(100)	TB07W7	-1,95	-1,08	$0,245 \pm 0,003$	$0,2290 \pm 0,0009$	$-1250 \pm 10$
	TB07W8	-1,08	-0,20	$0,187 \pm 0,002$	$0,1723 \pm 0,0009$	$-1220 \pm 20$
(001)	MärzW2	-7,92	-2,55	$1,68 \pm 0,05$	$1,35 \pm 0,02$	$-630 \pm 10$
	MärzW4	-7,93	-2,55	$1,53 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,02$	$-504 \pm 8$
	MärzW6	-7,92	-8,73	$0,268 \pm 0,003$	$0,266 \pm 0,003$	$-200 \pm 200$
	MärzW8	-7,85	-3,15	$1,73 \pm 0,05$	$1,49 \pm 0,03$	$-390 \pm 20$
	MaiW2	-8,13	-8,85	$3,90 \pm 0,02$	$3,032 \pm 0,007$	$-2200 \pm 60$
	MaiW3	-8,85	-8,16	$1,21 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	$-500 \pm 20$
	MaiW4	-8,16	-8,84	$0,483 \pm 0,008$	$0,432 \pm 0,007$	$-1230 \pm 50$
	MaiW5	-8,84	-8,15	$1,04 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,02$	$-480 \pm 30$
	MaiW6	-8,15	-9,33	$0,371 \pm 0,007$	$0,323 \pm 0,005$	$-1900 \pm 60$
	MaiW7	-9,33	-8,16	$0,9 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$-500 \pm 600$
	MaiW8	-8,16	-9,34	$0,90 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,02$	$-390 \pm 50$
	MaiW9	-9,34	-8,81	$1,22 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,02$	$-80 \pm 90$

Tabelle 29: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit von Cobalt-silicat bei 1100 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (die angegebene Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung, vergleiche Abbildung 63)

Orientierung	Nr.	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_0}{\text{atm}}$	$\lg \frac{p(\text{O}_2)_\infty}{\text{atm}}$	$\tilde{D}$ in $10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		$t_0$ in s
				$t_0 = 0$	variables $t_0$	
(100)	TB07W1	-2,50	-1,30	$2,13 \pm 0,05$	$1,91 \pm 0,04$	$-161 \pm 0$
(001)	3G	-9,2	-9,8	$9,2 \pm 0,6$	$6,8 \pm 0,4$	$-7500 \pm 600$
	4R	-10,4	-9,7	$46 \pm 3$	$37 \pm 2$	$-1310 \pm 150$

Tabelle 30: Durchgeführte Relaxationsexperimente für die elektrische Leitfähigkeit von Cobaltsilicat bei 1000 °C und die daraus berechneten chemischen Diffusionskoeffizienten (die angegebene Orientierung entspricht der Achse der Leitfähigkeitsmessung und die anderen in Abbildung 70 gezeigten Diffusionskoeffizienten wurden [Berner2006] entnommen)

Orientierung	T in °C	$\tilde{D}$ in $10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	Anmerkung und Quelle	Abbildung
	1000	$0,040 \pm 0,002$	Oxidation [Berner2006]	69
(100)	1100	$0,198 \pm 0,036$	Oxidation, diese Arbeit	63
	1300	$0,160 \pm 0,077$	diese Arbeit	61
	1000	$0,44 \pm 0,26$	Oxidation, diese Arbeit / [Berner2006]	73
(010)	1100	$1,22 \pm 0,22$	(001) Oxidation, diese Arbeit	63
und	1200	$17,4 \pm 16,7$	(010) Reduktion [Berner2006]	68
(001)	1200	$0,22 \pm 0,25$	(010) Oxidation [Berner2006]	
	1300	$7,0 \pm 4,5$	diese Arbeit	60 und 61

Tabelle 31: Zur Berechnung der mittleren Diffusionskoeffizienten in Abbildung 74 verwendete Daten

## Lebenslauf

Name	Tim Gerald Berner
Geburtsdatum	23.06.1982
Geburtsort	Wolfenbüttel
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
08/94 - 06/01	Besuch des Gymnasiums Groß Ilsede Allgemeine Hochschulreife 06/01
08/01 - 05/02	Zivildienst bei der Diakoniestation Vechelde
04/02 - 09/03	Studium der Lebensmittelchemie an der TU Braunschweig
10/03 - 03/07	Studium der Chemie an der TU Braunschweig
12/06	Abschluss als Diplom-Chemiker Thema der Diplomarbeit: „Orientierungsabhängige elektrische Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsrelaxation von einkristallinem $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ “
seit 04/07	Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig
03/07 - 02/11	Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig
seit 03/11	Entwicklungsingenieur bei der IAV GmbH, Gifhorn